مبادئ
التحاليل البيولوجية

الأستاذ الدكتور
خمساوى احمد الخمساوى
أستاذ علم التغذية
كلية الزراعة - جامعة الأزهر



دار الهدى للنشر و التوزيع
٥٥ ش الدكتور الخمساوى- عرب العايدة- الخانكة

مبادئ
التحاليل البيولوجية

الطبعة الأولى
١٩٩٨

جميع حقوق التأليف والطبع والنشر محفوظة
لدار الهدى للنشر والتوزيع
دد ش الدكتور الخمساوى - عرب العايدة- الخانكة

لا يجوز نشر أى جزء من هذا الكتاب أو اختزانه بأى طريقة من طرق النشر أو الاختزان إلا بموافقة كتابية مسبقة من الناشر طبقا للقانون رقم ٣٥٤ لسنة١٩٥٤ بشأن حماية حقوق التأليف وتعديلاته

مبادئ
التحاليل البيولوجية

أ. د/ خمساوى احمد الخمساوى

المقدمة

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله ، له الحمد في الأولى و الآخرة ، نحمدك اللهم و نسبحك بقدر كمالك و كما يليق بجلالك ، لا نحصي ولا نعد حمدا و لا ثناء عليك انت سبحانك كما اثنيت على نفسك ، نشهد ألا اله إلا الله ، وحده لا شريك له ، ونشهد ان محمدا عبده و رسوله ، اللهم صل و سلم و بارك عليه ، وعلى آله وأصحابه عدد خلقك ، و مداد كلماتك ، و سلم تسليما كثيرا ...

وبعد:

إن الكيمياء بجميع فروعها مدينة للتقدم الكبير الذى حدث فى وسائل القياس والتحليل وأجهزته وتقنياته(Measuring and analysis techniques) بالفضل والعرفان ، فإن التقدم فى الفيزياء وعلوم الرياضيات والتقدم فى صناعة وتكنولوجيا الإلكترونات مكن من تصميم وصناعة وسائل وأجهزة ،ليست دقيقة غاية فى الدقة فحسب ،ولكن أيضا أصبحت طوع أمر الكيميائيين ،تلبى طلباتهم وتمكنهم من تحقيق

فروضهم وتخطى طموحاتهم إلى أفق رحب من أحلام العلم التى صارت واقعا ملموسا فى هذا العصر،ولم تكن الكيمياء ناكرة للجميل ،فبقـدر مـا مـدت إليـها تلـك العلـوم يدهـا بالعطاء، مدت هى يدها بعطاء أوفر واسخى لكافة العلوم .بل ولكافة سـبل الحيـاة . فأصبحت الكيمياء هى الساحر الخفى الذى يدخل إلى كل علم يفسر له مـا غمـض منـه ،ويحل له ما أشكل عليه ، ويحقق له أحلامه ،ويثبت له نظرياته ويصحح لـه أفكـاره ، وإذا كان عطاؤها فى عالم الصناعة والتكنولوجيا هو ما جعل بصمات أناملها واضحـة فى حياتنا ، فإن عطاؤها للعلوم البيولوجية سواء فى الطب أو العلوم الزراعية فـاق كـل عطاء، بل إن الكيمياء تشحذ ذهنها الآن كى تدخل إلى أغوار مكنون الحياة ذاتها لتفك أسرارها وتفهم لغتها وتحقق بذلك وتلبى نداء الحق تبارك وتعالى فى قوله سبحانه:

وَفِىٓ أَنفُسِكُمْۚ أَفَلَا تُبْصِرُونَ ﴿٢١﴾ (سورة الذاريات)

أَفَلَا يَنظُرُونَ إِلَى ٱلْإِبِلِ كَيْفَ خُلِقَتْ ﴿١٧﴾ (سورة الغاشية)

وإننا إذ نتعـرض فـى هـذا الكتـاب لدراسـة الأسـس والمبـادئ العامـة للتحـاليل البيولوجية فإننا نود أن نضع ملامسنا على بعض الوسائل والأجـهزة التـى يسـتخدمها الكيميائيون فى مجالات العلوم البيولوجية ، ولهذا الغرض أفردنا هـذا الكتـاب ليكـون مقدمة تمهيدية نتناول فيه القواعد والعمليات التحليلية العامة ونعرض لفكرة مبسطة عن أساليب التحليل المختلفة ونشير إلى كيفية معاجلة النتائج .

وإذا كنا سوف نتعرض لذلك فيجب علينا أن نلغى من أذهاننا الكثير من المفاهيم الخاطئة ، وننظر إلى حواسنا نظرة صحيحة من وجة نظر التحليـلات الدقيقـة حتـى لا ننخدع بها أو نخدعها ، فإن الكثير من المفاهيم التى قد نظن أنها حقائق مسلم بها من

وجهة نظرنا العفوية ستكون من وجهة نظر التحليلات الدقيقة خرافة لا وجود لها ، وخدعة يمكن كشفها.

وقد توخينا التبسيط ما أمكن. كما أننا حاولنا وسعنا أن نقدم فكرة وأسس كل أسلوب من أساليب القياس المتقدمة موضع الدراسة دون دخول فى تفاصيل أو معادلات أو معالجات رياضية سيكون الدارس لهذا الكتاب في غن عنها . ولكن كان تركيزنا على الأساسيات التى يجب الإلمام بها حتى يتمكن الدارس لهذا الموضوع من الإلمام بالقواعد المؤسس عليها العمل وذلك حتى يرتب أفكاره فى ذهنه ترتيبا منطقا ومنتظما، وحتى يستطيع أن يتعامل مع أجهزة القياس معاملة الفاهم والواعى وليس مجرد تعامل العامل المدرب .

والله ولى التوفيق * * *

الدكتور / خمساوى احمد الخمساوى

اطلب للمؤلف

مجموعات طرق التحليلات المفصلة

صدر منها عن

دار الصدى للنشر و التوزيع

٥٥ش الدكتور القساوى - عرب العايدة - الخانكة

تحليل و تقييم الأعلاف

الجزء الأول: تقدير المكونات الرئيسية

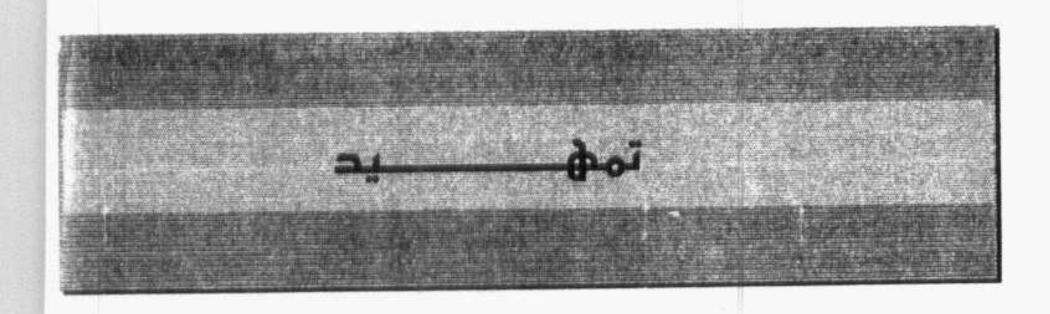
الجزء الثانى: تقييم البروتينات

و سوف يصدر قريبا ان شاء الله

الجزء الثالث : تقدير الأحماض الامينية و الدهنية

الجزء الرابع : تقدير العناصر المعدنية

الجزء الخامس : تقدير المكونات الدقيقة



الموضوع الأول : الكميات ووحداتها

الموضوع الثاني : انواع التحاليل الكيميائية

الموضوع الثالث : موضوع علم التحاليل و مباحثه

الموضوع الرابع : علم التحاليل و العلوم الأخرى

الموضوع الأول

الكميات و وحداتها

١ـ مقدمة

قبل أن نتحدث عن موضوعات علم التحاليل وعلى الأخص التحاليل البيولوجية يجدر بنا أن نتعرف على بعض المفاهيم والاصطلاحات التى تعيننا على فهم هـذا العلـم والإحاطة بأهدافه ومجالاته ، فنتكلم عـن بعـض الوحـدات الأساسـية ومشتقاتـها التـى كثيرا ما يرد ذكرها فى موضوعات ذلـك العلـم وكذلـك نشـير إلى أنـواع التحليـلات ثـم نتعرف على موضوع علم التحاليل البيولوجية ومباحثه والفرق بينه وبـين علـم الكيميـاء التحليلية وعلاقته ببعض العلوم الأخرى ، ومـدى التقـدم الـذى طـرأ عليـه فـى الآونـة الأخيرة .

٢ـ الوحدات الكمية

تنقسم الكميات إلى قسمين رئيسين هما :

الكميات المتجهة

وهى الكميـات التـى لا تتحـدد إلا بمعرفـة مقدارهـا و إتجاهـها مثـل: السـرعة ،العجلة ،القوة ، وكمية الحركة الزاوية، ...وهكذا ، وهذه الكميات الفيزيقية عادة ما تسمى (**متجهات**) جمع (**متجه vector**).

الكميات غير المتجهة

وهى الكميات التى تتحدد بمعرفة مقدارها فقط وليس لها اتجاه مثـل: الكتلـة ، الحجم ،الزمن ،ودرجة الحرارة ، ..وهكذا ، وهى غالبا ما تسمى (**مقياسيات**) جمع (مقياسية **scalar**)

والقسم الأول من الكميات هو الشائع فى علم الميكانيكا فى حين أن القسم الثانى منها هو المتداول فى مباحث الكيمياء والتحاليل.

والوحدة الأساسية للكمية الفيزيقية "**المقياسية**" هى جزء من الكمية مصطلح على مقدارها دوليا ، وعادة ما يقدر منسوبا لأساس ثابت من أساسيات الطبيعة فـى الكـون حتـى لا تتغـير بالخطـأ أو القصد أو الزمـن أو العوامـل الأخـرى ، لأن ثبـات مقـدار الوحدات الأساسية هو أساس استمرار العلم والحضارة وانتقالها من جيل إلى جيل ومـن عقل إلى عقل ،ولو تغيرت هذه الوحدات لفسد العديـد مـن النظريـات والقواعـد والنظـم التى تؤسس عليها الحضارة وتقوم عليها المعارف والعلوم.

ومعظم الوحدات الأساسية وحدات متفق عليها دوليا ويرمز لها برمز دولى ثـابت ، ويمكن تجزئتها إلى وحدات صغيره كجزء من عشرة أجزاء منها أو جزء مـن مائـة أو جزء من ألف جزء منها ..وهكذا ، وذلك لقياس الكميات الصغيرة جدا ، وكذلك يمكن مضاعفتـها إلى عشـرة أضعـاف أو مائـة أو ألـف ضعـف ..... وهكـذا . وذلـك لقيــاس الكميات الكبيرة والكبيرة جداً ، فمثلا المتر هو الوحدة الدولية لقياس الطول فى النظـام

المترى ،وهو " المسافة بين علامتين توجدان على قضيب من البلاتين محفوظ بمعهد المقاييس بباريس تحت حراسة مشددة".

وقد نسب المتر الى أساس ثابت فى الطبيعة حتى لا يلابسه الخطأ فاتفق على انه " يساوى جزء من عشرة مليون جزء من المسافة بين القطب الشمالى و خط الاستواء على امتداد خط الطول المار بباريس" .

ثم نسب أخيرا الى أساس اكثر ثباتا وهو الطول الموجى للشعاع الأحمر المنبعث من ذرة الكربتون ٨٦ ، حيث انه " المسافة المساوية لعدد ١٦٥٠٧٦٣ر٧١ طولا موجيا للشعاع الضوئى الأحمر البرتقالى المنبعث من ذرة الكربتون ٨٦ فى الفراغ" .

ويقسم المتر إلى ١٠ أجزاء يسمى كل منها (**ديسيمتر**) ، وإلى ١٠٠ جزء يسمى كل منها (**سنتيمتر**) ، وإلى ١٠٠٠ جزء يسمى كل منها (**ملليمتر**).وإلى ١,٠٠٠,٠٠٠ جزء يسمى كل منها (**ميكرومتر**)أو (**ميكرون**)،وإلى ١,٠٠٠,٠٠٠,٠٠٠ جزء يسمى كل منها (**نانومتر**)،وهكذا۰۰۰۰۰۰

وأيضا هناك وحدة أكبر من المتر تتكون من١٠ أمتار تسمى (**ديكامتر**) وأخرى تتكون من ١٠٠ متر تسمى (**هكتامتر**) مربعها (**هتكار**) ، (والهكتار يساوى ١٠٠×١٠٠ مترا مربعا) ، وكذلك وحدة تتكون من ١٠٠٠ متر تسمى (**كيلو متر**) ووحدة تتكون من ١٠,٠٠٠,٠٠٠ متر وتسمى (**ميجا متر**) وهكذا۰۰۰۰

٣- أولا : الوحدات الأساسية لبعض الكميات:

جدول (١) يوضح اسماء بعض الوحدات الاساسية للكميات الهامة فى الكيمياء التحليلية و رموزها الدولية

اسم الوحدة	نوع الكمية المقاسة	الرمز الدولى	الاسم الإنجليزى
المتر	الطول	M	Meter
الجرام	الكتلة	G	Gram
اللتر	حجم السوائل	L	Liter
الثانية	الزمن	S	Second
الفولت	فرق الجهد الكهربى	V	Volt
المول	التركيز	M	Molar
العيارى(المكافئ)	التركيز	N	Normal

٤- ثانيا: اصطلاحات الأجزاء من الوحدات الأساسية:

ويصطلح على إضافة مقطع قبل اسم الوحدة الأساسية للدلالة على قيمة الجزء منها ويضاف رمزه إلى رمزها سابقا له.

جدول :(٢) يوضح اجزاء الوحدات الاساسية و رموزها الدولية

المقطع (بالعربية)	الرمز الدولي	المقطع (بالإنجليزية)	القيمة من الوحدة الأساسية
ديسي	d	deci-	١×١٠^{-١}
سنتي	c	centi-	١×١٠^{-٢}
ميللي	m	milli-	١×١٠^{-٣}
ميكرو	µ	micro-	١×١٠^{-٦}
نانو	n	nano-	١×١٠^{-٩}
بيكو	p	pico-	١×١٠^{-١٢}
فيمتو	f	femto-	١×١٠^{-١٥}

٥ـ ثالثا :اصطلاحات المضاعفات للوحدات الأساسية :

ويصطلح علـى إضافـة مقطـع قبـل اسـم الوحـدة الأسـاسـية للدلالـة علـى قيمـة الوحدة، ويضاف رمز المضاعف إلى رمز الوحدة الأساسية سابقا له.

جدول (٣) يوضح مضاعفات الوحدات الاساسية ورموزها الدولية

المقطع (بالعربية)	الرمز الدولى	المقطع (بالانجليزية)	القيمة بالوحدة الأساسية
ديكا	dk	deka	١×١٠^{١}
هكتا	h	hecta	١×١٠^{٢}
كيلو	k	kilo	١×١٠^{٣}
ميجا	M	mega	١×١٠^{٦}
جيجا	G	gega	١×١٠^{٩}
تيرا	T	tera	١×١٠^{١٢}

٦ـ رابعا: وحدات خاصة

(١) الإنجسترم Angestrum

وهو وحدة أطوال ويرمز له بالرمز (Å)ويساوى :

١ انجسترم=٠٫٠٠٠٠٠٠٠٠٠١ (١٠ $^{-١٠}$) مترا
= ٠٫٠٠٠١ ميكرون
= ٠٫١ نانومتر

وهو كما ترى وحده صغيرة جدا تستعمل للدلالة على الأبعاد المتناهية الصغر مثل أطوال موجات أشعة اكس وأشعة جاما ، والمسافات بين الذرات فى البلورات وأبعاد الذرات فى الجزيئات العضوية وأبعاد الإلكترونات عن الأنوية فى الذرة وأقطار الذرات وأمثالها .

(٢) الميكرون (μ) Micron

اصطلح على أن يكون الميكرومتر (μ M) يسمى(**ميكرونا**) ويرمز له بالرمز (μ) . وفى هذه الحالة يعتبر كأنه وحدة أساسية للأطوال ويمكن أن ينسب إليه بمقاطع الأجزاء فيقال : **ميلليميكرون** او **سنتيميكرون** ،.. **وهكذا**.

<u>(٣) الجاما (γ) Gamma</u>

وهى تطلق على وحدة الإشعاع .وأيضا هى وحدة من وحدات التركيز . وفى حالة إطلاقها على وحدة التركيز فهى تساوى (١٠ $^{-١٠}$) جرام فى اللتر أى ٠,٠٠٠٠٠٠٠٠٠١ جرام من مادة ما مذابة فى واحد لتر من المحلول.

الموضوع الثاني

أنواع التحاليل الكيميائية

تنقسم التحليلات الكيميائية تبعا لاعتبارات مختلفة .

٧ - أولا: **تبعا للمادة المراد تحليلها** :

(١) **تحاليل غير عضوية** : وتشمل التحليلات التى تتم على مواد غير عضوية ، كالصخور والمعادن والسبائك والفلزات وغيرها .

(٢) **تحاليل عضوية** : وتشمل التحليلات التى تتم على مواد عضوية، مثل الكحوليات والأحماض العضوية والأنسجة والألياف الصناعية. والبترولیات والبولميرات الصناعية واللدائن وغيرها .

(٣) **تحاليل بيولوجية** : وهى تشمل التحليلات التى تتم على مواد عضوية أيضا ولكن مرتبطة بالكائنات الحية الحيوانية والنباتية سواء لوجودها داخلها أو لإفرازها منها أو لأنها تخلق بواسطتها ، وهذه النوعية من التحاليل تتباين الأغراض منها والضوابط الخاصة بها تبعا للعديد من الاعتبارات ولذلك تنقسم بدورها إلى :

(أ) **تحاليل بيولوجية طبية** : إذا كانت المواد المراد تحليلها والنتائج المتحصل عليها تتعلق بأمراض الإنسان .

(ب) **تحاليل بيولوجية بيطرية** : إذا كانت المـــواد المــــراد تحليلها والنتائج المتحصل عليها تتعلق بأمراض الحيوان والطيور .

(ج) **تحاليل بيولوجية غذائية** : إذا كانت تتعلق بالأغذية والمواد الداخلة فيـــها والإضافات الغذائية للإنسان .

(د) **تحاليل بيولوجية زراعية** : إذا كانت تتعلق بمجالات الزراعة المختلفة.

هذا بالإضافة إلى العديد من المسميات التى تطلق على نوعيـات خاصـة مـن هـذه التحاليل مثل :

التحاليل الشرعية – للكشف عن السموم

التحاليل الدوائية- لمتابعة جودة الأدوية

التحاليل العلفية – لمتابعة جودة الأعلاف

وجميعها تنظمها قوانين خاصة عندما تتم على مسـتوى الأفـراد أو علـى النطـاق التجارى أى فى غير البحوث العلمية . إلا أنه فى البحوث العلميـة . لا توجـد فـروق بين هذه النوعيات من التحاليل . ويطلق عليها جميعا "**التحاليل البيولوجية**".

٨ ـ ثانيا: **تبعا للغرض من التحليل** :

تنقسم التحاليل عموما تبعا للغرض المطلوب منها ، كما تنقسم الكيمياء التحليلية إلى قسمين رئيسين هما :

التحاليل الوصفية : Qualitative analysis

والهدف منها التعرف على مكونات عينة ما أو مخلوط أو سائل حيوى ، دون التعرض لكمية المكونات .

التحاليل الكمية : Quantitative anaiysis

والهدف منها التعرف على كمية المكونات الموجودة فى المخاليط والسوائل والمواد الحيوية .

٩ـ ثالثا : تبعا للكمية من المادة المراد تقديرها

تنقسم التحليلات البيولوجية (أو غير البيولوجية) بصفة عامة تبعا لكمية المادة المراد تحليلها ونسبة وجود المادة المراد تقديرها أو الكشف عنها فى عينة القياس إلى أربعة أقسام هى :

(١) التحليلات قليلة الدقة باستخدام عينات كبيرة
Macro-analysis

وفيها تكون كمية العينة المتاحة للتحليل تتراوح بين (٠,٥) و(١) جرام أو (٢٠ إلى ٥٠) مل من المحلول فى حالة المحاليل أو السوائل ، وتتم فيها عمليات الترشيح والترسيب وغير ذلك فى أوانى المعمل الزجاجية التقليدية وأوراق الترشيح المناسبة ، ومن أمثلتها التحليلات الكمية الحجمية العادية وطرق تقدير البروتين والألياف فى المواد العضوية وغير ذلك .

(٢) التحليلات شبه الدقيقة Semi-micro-analysis

وهى تحليلات وسط بين التحليلات الدقيقة والكبيرة ، وتكون كمية العينات المستخدمة فيها فى حدود ٢٥–٥٠ ميللجرام أو حوالى ميلليلتر واحد من السائل أو المحلول .

(٣) التحليلات الدقيقة Micro- analysis

وفيها تستخدم عينات صغيرة جدا تقل عن ٥ ميللجرامات من المواد الصلبة واقل من ٢٠٠ ميكرولتر بالنسبة للسوائل والمحاليل ، وتتميز هذه الطرق بالحساسية العالية .ويمكنها كشف وتقدير المركبات أو العناصر حتى ولو كانت نسبتها فى العينة صغيرة جدا .

(٤) التحليلات فائقة الدقة Ultra-micro-analysis

وفيها تستخدم عينات يراد كشف مكوناتها وصفيا أو تقدير محتوياتها كميا تقل عن ميللجرام واحد من المواد الصلبة وتمثل بضعة ميكرولترات بالنسبة للسوائل والمحاليل .

١٠ - رابعا : تبعا للنمط التحليلى إلى :

(١)- تحاليل يدوية Manual

وتتم بخطوات مختلفة يقوم بها القائم على التحليل مع الاستعانة بأدوات بسيطة أو آلات وأجهزة معقدة للانتهاء من كل خطوة منها ثم يقوم بحساب النتيجة والحصول عليها.

(٢)- تحاليل شبه أوتوماتيكية: Semi-auto-analysis

وتتم فيها بعض الخطوات بواسطة الإنسان وبعض الخطوات الأخرى بواسطة الأجهزة وغالبا ما يتم بالأجهزة التى يتم فيها التحليل إجراء أو اختصار بعض العمليات الحسابية للحصول على النتيجة .

(٣)- تحاليل أوتوماتيكية : Auto-analysis

وفيها تتم الخطوات كلها بالتتابع المطلوب بواسطة الجهاز أو بواسطة عدة أجهزة متصلة معا، ويتم التحكم فيها بواسطة وحدة برمجة حسابية .

II - خامسا : تبعا لنظم القياس :

ويوجد على الأقل حاليا سبعة أساليب رئيسية للقياس ،يشمل كل منها العديد من الطرق ،وهى :

(١) طرق قياس وزنية	**Gravimetric analysis**
(٢) طرق قياس حجمية	**Volumetric analysis**
(٣) طرق قياس ضوئية	**Optical methods**
(٤) طرق قياس كهربية	**Electro-chemical analysis**
(٥) طرق قياس فيزو كيميائية	**Physio-chemical analysis**
(٦) طرق تحليل بقياس الغاز	**Gasometric analysis**
(٧) طرق قياس كروماتوجرافية	**Chromatography**

الموضوع الثالث

موضوع علم التحاليل ومباحثه

١٢ـ موضوع علم التحاليل

من تعرضنا لأنواع التحليل فيما سبق ، أصبح واضحا أن التحاليل بصفة عامة والبيولوجية منها بصفة خاصة هى مجموعة من الطرق والإجراءات تستند إلى نظرية كيميائية يمكن من خلالها قياس مقياس كمى يدل على كمية مادة معينة (عنصر كان أو مركب كيميائى) فى عينة ما ذلك هو موضوع التحليل ولكن موضوع علم التحليل يشمل فوق ذلك مهمة إيجاد هذه الطرق والإجراءات وضبطها وتطويرها والحكم على الثقة فيها ، وطرق معالجة النتائج وتلافى الأخطاء وتصميم أجهزة التحليل وأدواته وتطويرها ،إذ أنه هو العلم الذى يجمع وينظم وينسق المعلومات والمعارف والخبرات والقوانين والقواعد التى تحكم وتتعلق بعمليات التحليل وطرقه وإجراءاته وأجهزته وأدواته .ويتم ذلك من خلال مباحث أربعة كالأتى :

١٣ ـ مباحث التحليلات البيولوجية

يمكن إجمال مباحث التحليلات البيولوجية باعتباره أحد فروع علم الكيمياء التحليلية الكمية فى قسمين رئيسيين هما :

القســم الأول: **تكنولوجيا التحليلات**

Technology of analysis

ويشمل هذا القسم المباحث الخاصة بالاستفادة مما يمكن التوصل إليه من التقنية فى مجال الفيزياء والهندسة التطبيقية سواء هندسة الإلكترونات أو الهندســة الطبيــة أو هندسة المعدات وتطبيقها فى خدمـة التحليـلات ، ،وهـذا القسـم بـدوره يشتمـل علـى مبحثين أساسين هما :

المبحث الأول :الأسلوب الفنى للقياس أو التحليل

Analytical technique

وهو مبحث فى نظم التقنية وتطويعها لتناسب أساليب التحليـل المختلفـة وذلـك بالاسـتفادة مـن اكتشافـات وابتكـارات وإبداعـات العلـوم الفيزيقيـة والعلـوم الهندســية والرياضيات فى هذا المجال .

المبحث الثانى :أجهزة القياس والتحليل

Technology of apparatus

وهـو مبحـث خـاص بدراسـة أجـهزة القيـاس والتحليـل المسـتخدمة فـى عمليـة التحليل وهذه الأجهزة عبارة عن الأدوات التى توصف لأسلوب فنـى معـين للقيـاس أو التحليل بطريقة عملية لتحقيق الغاية المطلوبة من التحليل .

وهو القسم الذى يشتمل على المباحث الخاصة بطرق التحليل . حيث يعالج هذا القسم من الدراسة كيفية تصميم الطرق التى تمكن من الاستفادة من تكنولوجيا التحليلات المختلفة لتقدير مادة معينة فى عينات معينة ، سواء كانت هذه المادة عنصرا كيماويا أو مركبا معدنيا أو عضويا أو مركبا حيويا نباتيا أو حيوانيا . وسواء كانت العينات المراد تحليلها أخذت من داخل الخلايا أو من خارجها أو فى أى وسط كان ،وهذا القسم بدوره يشتمل على مبحثين أساسيين هما :

المبحث الأول : النظرية الكيميائية Chemical theory

وهو مبحث يدرس الأساس النظرى الذى تصمم على أساسه طرق التحليل

والذى يعتبر لغة التخاطب المعنية بترجمة المعلومة الكيميائية فى التحليل لتحويلها إلى قانون حسابى أو رياضى يعطى الدلالة المطلوبة عن طريق قياس يمكن الحصول عليه باستخدام تكنيك معين وجهاز معين .

المبحث الثانى :إجراءات أو خطوات العمل وتتابعها Procedures

وهو مبحث فى تتبع خطوات إجراء التحليل ابتداء من كيفية الحصول على العينة بالكيفية التى تناسب تقدير المادة المطلوبة ثم تتبع تفاعلات مكوناتها كيميائيا وتوفير الظروف المضبوطة لانطباق قانون التحليل عليها وغير ذلك من إجراءات .

الموضوع الرابع

علم التحاليل والعلوم الأخرى

١٤ـ الفرق بين علم التحاليل والكيمياء التحليلية

قد يبدو غريبا أن نفرق بين علم التحاليل والكيمياء التحليلية . إذ أن الظاهر من الوهلة الأولى أنهما اسمان لشيء واحد . لأننا لو حددنا مفهوما وموضوعا لعلم التحاليل على أنه العلم الذي يدرس كيفية الكشف عن تركيب المواد و المركبات وصفيا وكميا . فأى شيء إذن سيكون مفهوم وموضوع علم الكيمياء التحليلية ، والحقيقة أن العلوم كالكائنات الحية ، دائمة النمو والتناسل والتعدد والتطور ، وكلما زادت معارف العلم إلى الدرجة التى يصعب حصرها ، وكلما تباينت مع تفرع العلم إلى درجة يصعب التقريب بينها ، استقلت الفروع عن بعضها وعن اصلها تحت مسميات وموضوعات ومباحث أخرى جديدة ، وعلم الكيمياء التحليلية نفسه نشأ فرعا من علم الكيمياء. وعلم الكيمياء نشأ فرعا من علم الهيئة الذى كان يضم العلوم الكونية (مثل الكيمياء والفيزياء والميكانيكا والفلك والهندسة) وعلم الهيئة ذاته نشأ فرعا من علم الفلسفة .

إلا أن علم الكيمياء التحليلية لم يتفرع فيظهر منه علم التحاليل ، وإنما علم التحاليل نشأ بتراكم العديد من المعارف والمعلومات والقواعد المستمدة من علوم أخرى كالفيزياء والرياضة والهندسة الإلكترونية وغيرها حول موضوع الكيمياء التحليلية فنشأ علم ضخم يضم بين طياته علم الكيمياء التحليلية إذ كاد علم الكيمياء التحليلية أن

يقتصر على مبحث واحد من مباحث علم التحاليل وهو مبحث النظرية الكيميائية كما سبق أن وضحنا .

ومع ذلك فلا يمكن القول أن علم التحاليل فرع من علم الكيمياء التحليلية ولا أن علم الكيمياء التحليلية فرع منه ،فعلم التحاليل لم يتفرع منها وإلا لما شملها داخله كما ان علم الكيمياء التحليلية لم يتفرع منه لأنه الأقدم منه ظهورا .

١٥ـ علاقة علم التحاليل بالعلوم الأخرى

نظرا لأن شبكة العلوم البشرية كلها متشابكة الأطراف متصلة الأوصال . فلا يمكن القول أن علما ما من العلوم لا يتصل بالعديد من العلوم المحيطة به القريبة من موضوعه أو المتصلة بأهدافه أو المعينة له فى وسائله .

وعلم التحاليل بما فى داخله من علم الكيمياء التحليلية هو فرع وثيق الصلة ببقية علوم الكيمياء الأخرى . وكذلك هو علم وثيق الصلة بعلوم الفيزياء مثل : علم الضوء وعلم المادة وعلم الكهربية وعلم المغناطيسية وغيرها .

وهو أيضا وثيق الصلة بعلوم الهندسة بفروعها وعلوم الرياضيات والعلوم الوسيطة بينهما كعلم الحاسبات الآلية وعلم السبرنية وعلم التفاضل والتكامل . ولعلم التحاليل أيضا علاقة بعلوم التصميم الميكانيكى والهندسى وعلوم المعادن وعلوم الحركة والطاقة .

ولعلم التحاليل علاقة بعلم الإحصاء والتصميم الإحصائى . ونظراً لأن علم التحاليل كعلم الكيمياء التحليلية يكون فى خدمة العلوم التطبيقية الأخرى كالعلوم

الزراعية والتغذية والعلوم الطبية والبيطرية والشرعية والصناعة والبترولبات والأراضى والمبيدات والجيولوجيا والمعادن وغيرها . فلا يمكن أيضا فصله عن هذه العلوم إذ أنه يتأثر بها تأثرا كبيرا ويؤثر فيها ويساهم فى تطويرها .

١٦- تطور علم التحاليل فى الآونة الأخيرة

بنظرة سريعة إلى طرق التحليل اليدوية التى كانت تسود فى النصف الأول من هذا القرن . نجد أن أهم عيوبها ما يلى :

١ تحتاج إلى كثير من المحاليل والمواد الكاشفة.

٢ تحتاج إلى كثير من الوقت والمجهود فى إجرائها ، وفى تحضير الكواشف المستخدمة فيها .

٣ خطوات التقدير فيها كثيرة . مما يؤدى إلى الكثير من الأخطاء عند التقدير .

٤ بطيئة وتحتاج إلى كثير من الدقة وتحتاج إلى عمليات مختلفة كالتسخين والترشيح والترسيب وغير ذلك .

٥ يلزمها كثير من الأدوات الزجاجية التى تلزم لعمليات التقدير والتى تحتاج بدورها إلى غسيل وتجفيف . كما أنها معرضة للكسر . وقد تكون مصدرا للأخطاء .

٦ مكلفة لارتفاع أسعار المواد الكاشفة .

٧ تحتاج فى بعض طرقها لاستخدام الأدلة وهى ذات مدى واسع نسبيا مما يؤدى استخدامها إلى الحصول على نتيجة غير دقيقة إلى حد ما .

٨ صعوبة إجرائها بالنسبة لسوائل الجسم . أو التعرف على التفاعـــــلات الكيميائية وتقدير المركبات داخل الأنسجة الحية والحيوية .

٩ تحتاج إلى عينات كبيرة ، ويتعذر إجراؤها على مواد لا يمكن الحصـــــول عليها بكميات كبيرة .

١٠ غير فعالة بالنسبة للتركيزات المنخفضة جدا ، ولا يمكن بها الكشـــف عـــن المواد الموجودة كآثار ضئيلة في المواد العضوية .

١١ تحتاج إلى عملية فصل للمواد المختبرة أو المواد المراد تقديرها وبالتالى لا يمكن تقدير عدة عناصر فى عينة واحدة . وإنما يتطلب الأمر عينة لكل عنصر يراد تقديره على الأقل .

١٢ يعتبر الماء الوسط الذى تتم فيه التفاعلات وبذلك يصعب تقدير المواد التى لا تذوب فى الماء بشكل مباشر .

١٣ يصعب تقدير أفراد المجموعات الكيميائية الحيوية كل على حـــدة لصعوبة إمكانية فصلها عن بعضها . فعلى سبيل المثال يصعب تقدير الأحماض الأمينية لصعوبة فصلها عن بعضها وإنما أقصى ما يمكن تقديره بالطرق التقليديـــة هو البروتين ككل . ونفس الشيء يمكن أن يقال عن الأحمـــاض الدهنيـــة ، والكاروتينات، والكلوروفيلات . والهرمونات . والإنزيمات والمضادات الحيوية وغيرها .

١٤ من الصعب استخدامها فى التعرف على الشكل البنائى للمركب . أو لمعرفة المجموعات الكيميائية فى المركب أو مكان وجودها فى التركيب البنـــائى أو

إمكان معرفة الروابط وعددها ، وكذلك يصعب بواسطتها معرفة النظائر الضوئية للمركبات .

ومن فضول القول أن نقرر أن العلوم الطبيعية قد تطورت بشكل كبير في النصف الثاني من هذا القرن الذى قارب على الانتهاء ، لكن التطور الذى تم فى علم التحاليل يكاد يكون أكثرها وأبعدها مدى فى أعماق الحضارة أو فى مجريات الحياة اليومية لأفراد البشر .

إن ملايين المرضى وهم يتلهفون على دواء جديد يتطلعون دائما بكل الأمل إلى معامل التحليل لتكشف لهم سر دائهم ، وإن علماء كل فرع من فروع الحضارة المتصلة بالحياة اليومية يعلقون آمالهم ونواصى بحوثهم على ما يمكن أن يوفره لهم علم التحاليل من إمكانات سواء بالتقدم فى الكشف الوصفى للجديد من المواد والمركبات (المفيدة منها والضارة) أو بالكشف الكمى الدقيق لتقدير الآثار القليلة أو معرفة التغيرات البسيطة فى عينة دم مريض أو حفنة من تربة أرض قاحلة أو عدة بذور لمحصول جديد أو بضع نقط من مستخلص دوائى .

وقد تقدمت طرق التحليل وأجهزة القياس فى هذه الآونة الأخيرة تقدما كبيرا حتى ظهرت الأجهزة الترانزيستور التى تحمل فى الجيب وتقوم فورا بإعطاء النتائج الدقيقة للعينات فى مكان الحصول عليها . وظهرت الأجهزة فائقة الدقة التى تبلغ حساسيتها أجزاء من النانوجرام (أى جزئ من عشرة آلاف مليون جزء من الجرام وأقل) ومازال العقل البشرى يضيف كل يوم إلى هذا العلم العجيب من الأساليب والأدوات المبتكرة التى تجعله بحق " **علم السحر الحديث** " كما كانت الكيمياء فى غابر الزمان هى " **علم السحر القديم** ".

الباب الأول

الإعداد للتحليل

PREPARATION OF SAMPLES

الفصل الأول	معمل التحليل
الفصل الثانى	إعداد العينة للتحليل
الفصل الثالث	الموازين و عملية الوزن
الفصل الرابع	العمليات المشتركة
الفصل الخامس	عمليات الفصل و التنقية
الفصل السادس	ضبط تركيز ايون الأيدروجين
الفصل السابع	تحضير المحاليل القياسية و ضبطها

الفصل الأول

معمل التحليل

مقدمة

الموضوع الأول قواعد العمل

الموضوع الثاني مصادر المعلومات

الموضوع الثالث أخطار المعامل

الموضوع الرابع الامن المعملي

الموضوع الخامس أدوات المعمل

الموضوع السادس تنظيف الأدوات

معمل التحليل

١٨ ـ مقدمة

معمـل التحليـل هـو المكـان الـذى يتـم فيـه التحليـل ويضـم الأدوات والأجـهزة والكيماويات الخاصة بالتحليل . وكأى مكان من الأماكن التى يتـم فيـها التعـامل مـع الكيمياء أو الأحياء فأن المعمل يمثل جانبا كبيرا من التأثير على نجـاح أو فشـل المهمـة التى تتم داخله .

لقد سمعت مقولة لطبيب مشـهور يقـول " إن المسـتشفى بمـا يشمـل مـن حجـرة العمليات وسرير المريض وهيئة التمريض وعمليات المتابعة بعد العمليـة تمثـل ٧٥٪ مـن فرصة نجاح أى عملية جراحية وأما تفوق الطبيب وخبرته مهما كانت عظيمة فلا تمثل اكثر من ٢٥٪ ،وكم من مسـتشفى أودت بحيـاة المريـض وضيعـت جـهد وخـبرة أعظـم الأطباء "

وإذا كانت هذه المقولة تصدق على المستشفى بالنسبة للطب والجراحة فإنـها بالتأكيد تصدق بالنسبة للمعمل وعملية التحليل ، فإن معمل التحليـل يمثـل المسـتشفى تماما بالنسبة لعملية التحليل .

إن المعمل بنظافة حجراته ومناضده وأدواته وسلامة أجهزته وحسن النظام فيه ودقة التعامل مع محتوياته وسلوك العاملين فيه والمساعدين ونقاوة كيماوياته يمثل ٧٥٪ من فرصة نجاح عملية التحليل ،وإن المعمل الذى ينقصه بعض هذه العوامل أو إحداها كفيل بأن يضيع جهد أعظم علماء الكيمياء لو أجرى تقديرا بداخله .

لذلك أفردنا الفصل الأول لمعمل التحليل ، وإن نصيحتى للطالب والباحث الذى هو فى أول خطواته الحسيسة داخل المعمل ألا يستخف بهذا الفصل وبما ورد فيه من ملاحظات وقواعد ، وأن يعتبرها أهم ما يجب تعلمه حتى لو لم يتعلم غيرها .

إن طرق التحليل مهما كانت معقدة الخطوات صعبة الفهم على الطالب أو الباحث فيمكن أن يفهمها ولو بعد عدة سنوات ، ولكنه بالتأكيد سوف يفهمها فى يوم ما ، ولكن من يستعمل معمل التحليل بكيفية خاطئة ويعتاد ذلك فى مبدأ اتصاله به فإنه لن يكتسب السلوك السليم للباحث المثالى . ومن ثم لن يصلح بقية حياته لأن يكون باحثا جيدا فى الكيمياء وما يتصل بها .

صدر للمؤلف

عن دار الهدى للنشر و التوزيع

كيميـــاء التغذيـــة

مرجع باللغة العربية لا غنى عنه للطلاب و الباحثين

و يقع فى ٨٠٠ صفحة من القطع المتوسط

الموضوع الأول

قواعد العمل

١٩ ـ القواعد العامة

عند إجراء الأعمال المعملية يكتسب الطلاب خبرة أساسية فى تكنيك التجربة الكيميائية ، وتحدد هذه الخبرة مقدرته على العمل فى المستقبل فى المعامل الكيميائية الأخرى ولهذا ينبغى على الطلاب وهم يبدءون العمل فى معمل الكيمياء التحليلية أن يستوعبوا القواعد التى تعتبر فى أغلب الحالات قواعداً عامة بالنسبة لجميع المعامل الكيميائية .

(١) قبل البدء بالعمل فى المعمل يجب توضيح هدف التجربة والتعرف على الأسس النظرية لها، ومن ثم الشروع فى التحليل بعد وضع خطة للعمل .

(٢) ينبغى أثناء العمل فى المعمل المحافظة على النظام والنظافة والتقيد بقواعد الأمن المعملى . فأغلب الأعمال التى تؤدى فى جو من الفوضى والإهمال تعاد مرة أخرى ويكون فى ذلك مضيعة للوقت والجهد والمال .

(٣) يجب تنظيم العمل بحيث يكون بالإمكان إنجاز عمل آخر فى نفس الوقت الذى تجرى فيه بعض العمليات المعملية الطويلة الأمد مثل (الهضم والانحلال والحرق ....وغيرها)

(٤) لا يجوز تسخين أنابيب الاختبـار الحاوية لمحـاليل المـواد المتفاعلة على لهب قوى وذلك لأن السائل يترذذ عندئذ من الأنبوبـة . الأمـر الـذى يـؤدى الى ضياع المادة المدروسة ،ولهذا ينبغى تسخين الأنابيب فى حمام مائى .وعند تسخين المحـاليل فى أنابيب الاختبار لا يجوز توجيه فوهة الأنبوبـة نحـو نفسك .أو جيرانك .كما لا يجوز النظر إلى الأنبوبة من أعلا ، وذلك لأن احتمال ترذذ المادة من الأنبوبة قـد يـؤدى إلى عواقب سيئة .

(٥) عندما تريد شم المواد ينبغى ان يتم ذلك بحركـة خفيفـة مـن راحـة اليـد بتوجيه تيار الهواء من الإناء إلى انفك .

(٦) ينبغى اتخاذ لحتياطات خاصة أثناء استخدام آلة الطرد المركزى

(٧) لا يجوز الإسراف فى استهلاك الكواشف والماء المقطـر والغـاز والكـهرباء ، ويمكن التوفير فى الكواشف عن طريق إجراء التجارب بأقل كمية ممكنة من المادة المراد تحليلها .

(٨) ينبغى إجراء جميع التفاعلات التى ينجم عنها دخان أو ضباب أو أبخـرة وغازات ضارة أو تلك التى لها رائحة كريهة فى أماكن مخصصة لهـذا الغـرض ومـذودة بجهاز فعال لسحب الغازات . (و يمنع منعا باتا العمل بالمواد المذكورة أعلاه فى أماكن غير مزودة بجهاز خاص بسحب الهواء والغازات).

(٩) تصب المحاليل الحمضية المستخدمة وبقايا الأحماض وكبريتيد الأيدروجين والمركبات الكبريتية ومركبات الزئبق والفضه والمحاليل الحاوية على اليود وغيرها فى أوعية مخصصة لهذا الغرض . ويمنع صب المحاليل المذكورة في المفاصل المتصلة في شبكة المجارى العامة لمنع التلوث الضار لهذه المواد علي البيئة.

(١٠) يجب أن تكون المصابيح الغازية صالحة للاستعمال . وإلا فقد يتسرب الغاز من المصباح وينتشر فى المعمل .

كما ينبغى أيضا تنظيم لهب المصباح الغازى بدقة . إذ عندما يكون ضغط الغاز ضعيف وتيار الهواء شديدا يشتعل الغاز أحيانا داخل المصباح ويضعف عندئذ لهب المصباح . وتسمى هذه الظاهرة (تسلل اللهب) ففى هذه الحالة لا يستطيع الغاز الاختلاط بالهواء اختلاطا جيدا مما ينجم عن ذلك انخفاض درجة حرارة اللهب واحتراق الغاز احتراقا غير كامل حيث يتسمم عندئذ جو المعمل .

(١١) يجب تنفيذ التجارب فى الموعد المحدد أو قبلة . ومن الضرورى توفير الوقت .والجهد بتنظيم العمل داخل المعمل .

(١٢) لا يجوز أن توضع على الطاولة أدوات لا تمت للعمل بصلة (كالأجهزة غير الضرورية والحقائب والمحافظ و-...... وغيرها) ولا يجوز حشو أدراج الطاولات بقصاصات الورق وأوراق الترشيح المستعملة والأوانى المكسرة وما شابه ذلك .

(١٣) من الضرورى تطوير المقدرة على المعايرة والضبط الكيميائى غير المتميز . والتعود على إتقان طرق المعالجة الرياضية لنتائج التحليل واستنباط نتائج صحيحة .

٢٠. عند الدخول إلى المعمل

١- ملاحظة وجود ورقة بأى معلومات تركها الزميل السابق من عدمه وتنفيذها .

٢ - فتح الشبابيك والأنوار .

٣- التأكد من وجود مياه الصنبور من عدمها.

٤-الاستمرار فى العمل .

٢١.عند استخدام الأجهزة

١- التأكد من سلامتها وأنها تعمل بشكل طبيعى .

٢- التأكد من طريقة استعمال كل جهاز ،وأنك تتقنها وإلا أستعن بالزميل الذى يعمل عليه .

٣- بالنسبة للأفران تأكد من عدم وجود عينات بها لا تخصك ما لم تكن هناك مذكرة من الزميل بكيفية التعامل معها .وفى حالة وجودها مع عدم وجود مذكرة عنها ، أخرجها عن الفرن وأترك مذكرة بها .

٤- لا تخرج أى عينات لا تخصك من المجفف أو من الثلاجة أو الفريزر .

٥- عند استعمال الميزان لا تترك أبوابه مفتوحة ولا تترك أى آثار أو عينات على كفة الميزان أو فى غرفة الكفة بل استعمل الفرشاة فى إزالتها فورا .وغطه بالغطاء البلاستيك بعد الاستعمال وأنزع وصلة الكهرباء .

٦- لا تضع أى أدوات أو أى أشياء فوق الميزان أو الأجهزة المختلفة .

٧- ممنوع التدخين داخل المعمل إطلاقا .

٨- ممنوع تناول أى مشروبات أو أطعمة داخل المعمل .

٢٢ـ عند استعمال المحاليل الكاشفة

١- تأكد من أسم المحلول ورقمه وانك تقصده بنفس التركيز المسجل على الزجاجة .

٢- أى كمية من المحلول تخرج من الزجاجة لا تعاد إليها بأى حال من الأحوال

٣- تأكد من تاريخ ومدة صلاحية المحلول قبل استعماله .

٤- تأكد من أن المحلول شفاف وخالى من أى شوائب أو عكار وإلا غـيره وحضـر بـدلا منه .

٥- نفذ التعليمات الخاصة بالمحاليل مثل (يحفظ فى الثلاجة ،لا تترك مفتـــــوحة، يوضع المحلول فى زجاجة بنية ،لا يعرض للضوء ...... إلخ)

٦- لا تستخدم أى محاليل ليس عليها بيانات كافية وأعتبره كأن لم يكن.

٧- لا تترك أى محلول أو عينة دون كتابة بيانات عليها حتى ولو لمدة دقيقة واحدة . بل يجب أن تسبق البيانات وضع المحلول أو العينة فى الزجاجة .

٨- تأكد من وجود كميات كافية من المحاليل التى تحتاج إليها فى التحليل قبـــــل الشروع فيه .

٩- لا تترك أى محلول فى زجاجة بدون غطاء ولا تفتح أكثر من زجاجة واحـــدة فى وقت واحد حتى لا تتبدل الأغطية فمجرد تبديل أغطية زجاجتين يفسد المحلولان فى الزجاجتين ولا تضع الزجاجة على طاولة المعمل (المنضدة) مباشرة ولكن ضعها على ورقة نظيفة .

١٠- لا تستعمل المحاليل وهى ساخنة إلا إذا نصت الطريقة على ذلك ،ولا يجـــــب تسخين المحلول المحفوظ فى الزجاجات (الستوك) بأى حال من الأحـوال . إلا بعد نقل الكمية المطلوبة فى إناء زجاجى آخر .

١١- عند تحضير محاليل جديدة توضع فى الزجاجات السابقة لنفس المحلول دون

غسلها من جديد .

١٢- يجب أن يلصق على الزجاجات بيانات عن تاريخ التحضير الجديد وأسـم القائم بالتحضير فوق البيانات القديمة أو بدلا منها عند كل مرة يحضر فيها المحـلول من جديد .

١٣- فى حالة انتهاء مدة المحلول القديم دون استنفاذه يستبعد الباقى ويعاد غسـل الزجاجة بالماء المقطر ثم بالمحلول الجديد .

١٤- بصفة عامة لا تستعمل محلول مر على تحضيره أكثر من عام كامل ،ما لم ينـص على غير ذلك .

١٥- يجب إعادة زجاجات المحاليل إلى أماكنها بعد استعمالها مباشرة .

١٦- لا تكتب أى بيانات على زجاجات المحاليل (الستوكات) سـوى البيانات المتعارف عليها فقط (سوف نذكر نموذج لها فى نهاية هذا الفصل) .

١٧- لا تنقل الأحماض المركزة من زجاجاتها الأصلية إلا فى أدوات زجـاجية جافة تماما.

١٨- عند تحضير المحلول لأول مرة يجب غسل الزجاجة التى سوف يحـفظ فيها بالمحلول الذى سوف يوضع فيها قبل وضعه فيها .

٢٣-عند استخدام الزجاجيات

(١)- لا توضع الأدوات الزجاجية فى دولاب حفظها إلا إذا كانت :

أ - مغسولة جيدا بالماء العادى .

ب - مغسولة بالماء المقطر .

ج - جـافة .

(٢)- الماصات .السحاحات . المخابير المدرجة التى تستعمل مع أيدروكسيد الصوديوم أو البوتاسيوم تميز بعلامة ولا تستخدم مع غيرها من المحاليل حتى ولو غسلت بالماء المقطر .

(٣) - يجب تغطية السحاحات العادية إذا تركت فى الحامل ويجب ألا تترك فيها المحاليل بل تغسل بالماء المقطر ولو لمرة واحدة عند تركها ، على أن تستخدم فى المرة القادمة لنفس المحلول .ولكن إذا استعملت لمحلول آخر فيعاد غسلها جيدا بالماء العادى ثم بالماء المقطر ثم بالمحلول المراد قياسه .

(٤)- يجب ألا تلامس زجاجات الغسيل بالماء المقطر الأوانى الزجاجية أو المحاليل عند استعمالها ولكن تكون بعيده عنها بمسافة كافية .

(٥) - لا تضع ماء مقطر فى زجلجات الغسيل بالماء المقطر ولا تنقل الماء المقطر من الجراكن والجمدانات أو من إناء إلى آخر إلا إذا كانت يدك نظيفة تماما من آثار المحاليل ومجففة .

(٦)- تغسل الزجاجيات بعد استعمالها مباشرة لأن ذلك أسهل وأيسر وأضمن لعدم الخطأ .

(٧)- لا يكفى إزالة أيدروكسيد الصوديوم والبوتاسيوم بغسلها بالماء والصابون ولو لأى عدد من المرات بل يجب غسلها مرة على الأقل بحمض أيدروكلوريك مخفف ثم بالماء العادى ثم بالماء المقطر .

(٨)- لا تستعمل أى زجاجيات مادام الماء المقطر يتجمع على جدرانها على شكل قطرات أو جداول ولكن يجب إعادة غسلها جيدا بالماء والمنظف الصناعى أو الكيماوى إذا لزم الأمر ،ثم بماء الصنبور ثم بالماء المقطر مرتين أو ثلاثة على الأقل .

(٩)- تغسل جميع الأدوات الزجاجية قبل استعمالها بالماء المقطر مرتين أو ثلاثة قبل الاستعمال مباشرة ،إلا إذا كانت لازمة لنقل الأحماض المركزة فيها فيجب تجفيفها تماما فى الفرن قبل الاستعمال .

(١٠)- لا تستعمل الأوانى الحجمية المستعملة للقياس أو النقل مع المحاليل إلا إذا غسلت من المحلول مرة قبل الاستعمال .

(١١)- تأكد من سلامة صنابير السحاحات قبل استعمالها .

٢٤ـعند استعمال الجواهر الكشافة (الكيماويات الأصلية)

١- تأكد من درجة نقاوتها وماركتها قبل الاستعمال .

٢- تأكد أنها مغلقة بإحكام وغير متميعة وليست بها شوائب .

٣- لا تتركها مفتوحة عند أخذ كمية لوزنها منها .

٤- لا تسحب محتويات زجاجات الأحماض المركزة والمذيبات العضوية بالماصات بالفم ، بأى حال من الأحوال ولكن انقلها فى مخابير أو بماصات مدرجة جافة تضعها فى الزجاجة وتتركها حتى تمتلئ ثم تقفل بالسبابة، وتحدد الحجم المطلوب.

٥- أعد الكيماويات إلى أماكنها بعد استعمالها .

٦- لا تستعمل أى مادة كيماوية ليـس عليـها بطاقـة البيانـات الأصليـة بالأسـم الانجيزى للمادة والماركة ودرجـة النقـاوة وأسـم الشركـة المنتجـة وتـاريخ الإنتـاج ومـدة الصلاحية(فى المواد التى تتأثر بالتخزين بصفة خاصة) .

٢٥ـ عند الخروج من المعمل

١- تأكد من قفل محابس : المياه ،الغاز ،الكهرباء ، وغلق الشبابيك والدولاب.

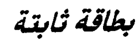
٢- تأكد من فصل الكهرباء عن الأجهزة وتغطيتها بأغطيتها الخاصة .

٣- تأكد من نظافة الأدوات الزجاجية والمناضد والمعمل بصفة عامة .

٤- أترك ورقة بالملاحظات عن أى أمر تريد تنبيه الزميل الآخر الذى سوف يستعمل المعمل بعدك .

٢٦ـ البيانات التى تسجل على زجاجات المحاليل

يجب ان تسجل على كل زجاجة مـن زجاجـات المحـاليل التـى تم تحضيرهـا بطاقة توضح المعلومات التى تصف المحلول ، و تشمل ما يلى مـع مثـال لهـا ، الاسـم الإنجليزى للمادة المذابة فى المحلول و اسمها العربـى ورمزهـا الكيميـائى و تركيزهـاو بعض الملاحظات الهامة الخاصة بها مثل تحفظ بعيدا عن الضوء او تحفظ فى ثلاجة او مادة سامة او كاوية الى غير ذلك . و توضع معها ايضا بطاقة مؤقتة يوضـح عليـها اسـم من قام بتحضيرها و تاريخ التحضير .





بطاقة مؤقتة

الخمســـاوى
١٩٧٨/٦/١

٢٧ - البيانات التى تسجل على العينات

تسجل ايضا على عبوات العينات - سواء كانت فى زجاجات او عبوات من البلاستيك او اكياس من النايلون او غيرها - البيانات الموضحة لاســـم العينة ومكان اخذها وتاريخه والقائم على اخذها وملاحظات عنها ، مثل تحفظ فـى ثلاجـة او بـها مادة مشععة او لا تعرض للضوء و هكذا .

سيرم ، معاملة ٢/ك ٤٧٢
الخمســـــــاوى ١٩٨٧/٦/١
تحفظ مجمدة

٢٨ -الاختصارات على زجاجات المحاليل الكاشفة

N عيارى ،أى الوزن المكافئ من المادة مذاب فى لتر .

M مول ، أى وزن جزيئى من المادة مذاب فى لتر .

S محلول قياسى ،أى عياريته مضبوطة أو تركيزه محسوب بالضبط

W/V وزن فى حجم (أى محسوب بوزن معلوم من المادة فى حجم معلوم من المحلول).

W/ W وزن فى وزن (أى محسوب بوزن معلوم من المادة فى وزن معلوم من المحلول).

V/ V حجم فى حجم (أى محسوب بحجم من سائل أو محلول فى حجم من المحلول النهائى)

٢٩ - كيفية استعمال دفتر المعمل

يدون الطالب جميع المعلومات والنتائج الخاصة بالأعمال المعملية فى سجل خاص يسمى دفتر المعمل ، ويعتبر هذا الدفتر بمثابة دفتر مذكرات عن العمل المعملى . وهو الدليل الأول على حسن سلوك الطالب فى المعمل كما يمثل تقرير عن العمل المنجز.

لا يسمح بتدوين أى شئ فى دفاتر أخرى أو مسودات أو على أوراق منفصلة ، وعلى الطالب أن يسجل المعلومات فى الدفتر أثناء العمل فى المعمل . ويجب أن يجرى التسجيل بصورة منتظمة وان يكون واضحا دقيقا وحسب خطه معينة ، ينبغى

أن يتم تدوين جميع المعلومات حول الأعمال المعملية قبل نهاية العمل فى المعمل ، ولا يجوز تأجيل ذلك إلى اليوم التالى ، ومن المستحسن تسجيل نتائج التجربة والمشاهدات الخاصة بعد إنجاز العملية التحليلية مباشرة . ولا يجوز البدء بتجربة جديدة طالما أن نتائج التجربة السابقة لم تدون كلها .

وفيما يلى نموذج لصفحة من دفتر العمل خاصة بتحليل كيميائى لتقدير الأزوت الكلى فى مادة عضويه أو حيوية

الموضوع الثانى

مصادر المعلومات

٣٠ـ مقدمة

غالبا ما يحتاج المحلل الكيميائى إلى الاستعانة بالمراجع المحلية والأجنبية المتخصصة فى الكيمياء التحليلية ، وذلك عند تحضير أو تقدير مادة التحليل وعند تنفيذ التجارب وأثناء تقييم النتائج وكتابة الرسائل العلمية ، ولهذا فأن معرفة هذه المراجع وإتقان استعمالها يعتبران أمران هامان جدا .

وعلى الطالب أن يتعلم استعمال الفهارس والنشرات الدورية المحلية والأجنبية فى الكيمياء والتكنولوجيا الكيميائية وأن يتعرف تحت إشراف الأساتذة على طرق

تحضير وكتابة التقارير العلمية والمعلومــات والمقـالات والملخصـات وغيرهـا مـن الوثـائق التكنيكية .

وكثيرا مـا يحتـاج العمـل المعملـى إلى الاسـتعانة بـالكتب والمجـلات والفـهارس والموسوعات العلمية وغيرها . لذا ينبغى على الطالب أن يتعلم التفتيش بنفسه عن المادة العلمية الضرورية وان يتقن استعمالها وتحليلها بدون أية مساعدة خارجية.

ويجب الاسترشاد أثناء العمل بالمبدأ القائل بأن الأخصائى لا يستطيع الإلمام بكل شئ بالرغم من معلوماته العميقة والشاملة بل عليه أن يعرف كيف يبحث فـى المصـادر العلمية عما يهمه وأن يستفيد من المعلومات التى حصل عليها.

وفيما يلى بعض أشهر هذه المصادر والمراجع والنشرات الدورية:

٣١ـ أولاً : الكتب والمراجع الأساسية

1- CLICK , D.

METHODS OF BIOCHEMICAL ANALYSIS

INTERSCIENCE PUBLISHERS,NEW YORK,

LANDON. سلسلة أجزاء

2- 0SER , B. L .

HAWK'S PHYSIOLOGICAL CHEMTSTRY

THE BLAKISTON DIVISION , MEGRAM- HILL ,

BOOK CO; NEW YORK .

صدرت أول طبعات الكتاب سنة ١٩٠٧ وهو يطبع دوريا حتى الآن ويقع في مجلد واحد وصدرت طبعته الرابعة عشر سنة ١٩٩٥ م .

3- VARLEY , H ET AL:

PRACTICAL CLINICAL BROCHENISTRY

WILLIAM HEINEMANN MEDICAL BOOKS LTD

23 BEDJORD SQUAVE, LANDON WCZ13 33HH

وهو سلسلة أجزاء ويطبع بصفة دورية .

4- VOGEL , A. I :

QUANTITATIVE INORGANIC ANALYSIS ,LONGWAN'S

وهو يطبع بصفة دورية وصدرت طبعته الثالثة سنة (١٩٦١ م).

٣٢ـ ثانيا : نشرات دورية

وهذه النشرات تشمل الطرق المرجعية للتحليل وكذلك جداول تحليلية مفصله أو مختصرة عن تحليل المواد المختلفة المتعلقة بالبحوث الزراعية وغيرها .

من أهمها من ناحية البحوث الزراعية والحيوية :

١- نشرات منظمة الأغذية والزراعة **FAO**

٢- نشرات منظمة الصحة العالمية **WHO**

٣- نشرات مركز البحوث القومية NRC

٤- نشرات مكتب الكيميائيين الزراعيين الدولية المعروفة باسم :

ASSOCIATION OF OFFICIAL AGR. " GUITURAL CHEMISTS"

A . O . A . C

وينشرها بواشنطن BEN J AMIN FRANKLIN STATION

٥- نشرات أخصائى التحليل الاكلينيكى الكيماوى الفيدرالى الدولى

THE INTERNATTONAL FEDERATION OF CLINICAL CHEMISTRY'S EXPERT PANEL (IFCC- EP)

٣٣ـثالثا: مجلات علمية دورية

وهى المجلات والدوريات المتخصصة فى فـروع الكيميـاء التحليليـة وتصـدر عـن العديد من مراكز البحوث والجامعـات والأكاديميـات العلميـة والجمعيـات العلميـة فـى العديد من دول العالم .

وأشهرها ما يلى :

1- ANALYTCAL CHEMISTRY ABSTRACT

وهى تنشر ملخصات وبيانات عن البحـوث الخاصـة بالكميـات التحليليـة التـى صدرت فى المجالات المتخصصة المختلفة .

2- ANALYTICAL ACHEMISTRY

وهى مجلة تصدرها فى أعداد شهرية.الجمعية الكيميائية الأمريكية

AMERICAN CHEMICAL SOCIERTY

الموضوع الثالث

أخطار المعامل

٣٤ـ مقدمة

إن الأخطار التى تصادف المشتغل فى معامل الكيمياء العضوية تـأتى أساسـا مـن المصادر الآتية :

١- المواد الكيميائية نفسها : وقد يكون ضررها عن طريق ملامستها للجلد أو استنشاق بخارها أو تناول طعام بيد ملوثة بهذه الكيماويات .

٢- أخطار الحريق .

٣- أخطار الأجهزة .

٤- أخطار التوصيلات الكهربائية والغازية .

نوع الضرر النـاتج عـن المـواد الكيماويـة يتوقـف علـى نـوع المـادة كمـا أن مـدى استجابة الأشخاص للمواد يختلف من شخص إلى آخر فى حدود ضيقة .فـهناك مـواد تضر بالجلد فقط مثل أحماض النيتريك المدخن والخليك المركز والثلجـى والكلوروخليـك وثانى وثالث كلوروخليك وهذه المواد تضر بالجلد عن طريق تآكله أو دبغه بلون معين أو حرقه كما أن الكثير من المواد الكبريتية يجعل الجلد فى حالة ألم يستدعى الهرش .

وهناك مواد أشد ضررا من ذلك مثل الفينولات التى تغير لون الجلد إلى لون فاتح مع شعور بـألم كـألم الأشـواك . ويشـارك الفينـولات فـى هـذه الخاصيـة فـوق أكسـيد الأيدروجين المتوسط والعالى التركيز .

وقد تسبب المواد الكيماوية العضوية ضررا بالأغشية الحساسة مثل أغشيـة العـين مما يؤدى إلى إسالة الدموع بكمية زائدة مثـل بروميـد البـنزايل وثـانى بروميـد الزيبلـين بسبب أبخرتها التى توجد فى الجـو حتـى ولـو كـانت بكميـات قليلـة . ويتـأثر منـها بالإضافة إلى العين أغشية الأنف والفم والبلعوم كما أنه عند (الهرش) بيد بها آثار مـن هذه المواد يحدث ألم فى مكان الهرش .

وهناك مواد ذات أبخرة سامة للإنسان بكميـات متفاوتـة مـن ذلـك مثـلا أبخـرة النـتروبنزين والبـنزين والتلويـن والزيلـين والديوكسـان وثـانى كلوريـد الايثيلـين وثـانى كبريتوز الكربون وكلوريدات الاحماض العضوية وهاليدات الاكيـل وهـاليدات الآلايـل . فهذه كلها مواد سامة يجب تجنب استنشاقها تجنبا تاما سواء كانت باردة أو ساخنة. أى سواء كان ضغطها البخارى منخفضا أو مرتفعا .

وهناك مواد تؤدى أبخرتها إلى التخدير إذا استنشقت بكميات كافية مثل الإيثير والكلوروفورم – ويلاحظ أن الكلوروفورم ، ورابع كلوريد الكربون فى حالته النقية . عند تعرضها لضوء النهار أو للحـرارة تتكـون مـادة الفوسـجين السـامة جـدا للإنسـان ، إذا تهاجم القصبات الهوائية فى الرئة .

ويلاحظ أن استنشاق أبخرة كحولات البيوتـايل والامـايل والهكسـايل تـؤدى إلى إثارة الأغشية المخاطية للبلعوم والحنجرة مما يؤدى إلى إثارة كحة شديدة .

وهناك مركبات عضويه شديدة السمية للإنسان . وذلك مثل المركبـات الفسـفورية العضوية التى تؤدى أثرها السام عند امتصاصها عـن طريـق الجلـد أو عـن طريـق الفـم وتؤدي أضرارا بالغة فى الجهاز العصبي فى حدود تركيزات منخفضة للغاية .

كما أن هناك مركبات عضوية زرنيخية مثـل مشتقـات الأرسـين تحـدث بـثرات مائية بالجلد نتيجة لتداخلها فى عمل بعض الإنزيمات الهامة .

هذه أمثلة عن بعض أنواع التسمم من المواد العضويـة نذكرهـا علـى سـبيل المثـال وليس علي سبيل الحصر .

٣٦ـ ثانيا: أخطار الحريق

أما من ناحية أخطار الحرائق فإن كثير من المذيبات العضوية قابلـة للالتـهابات بشدة ومن أخطرها فـى ذلـك ثـانى كـبريتوز الكربـون وثـانى إيثـايل الايثـير والبـترول الخفيف والبنزين والتلوين والكحوليات .

فيجب الحذر عند تسخين هذه المذيبات ويكون ذلك باستعمال حمام مائى كهربائى ، ويجب عدم التسخين على حمام مائى يسخن باللهب كما يجب تجنب تقطيرها بجانب لهب مشتعل ، وبالنسبة للمذيبات التى تغلى على درجات منخفضة انخفاضا معقولا عن المائة (٩٥ ° م فأقل)

فيستعان بالحمام المائى الكهربائى لهذا الغرض ، وفى حالة المذيبات ذات درجات الغليان الأعلى من مائة يستعمل حمام زيتى على سخان كهربائى.

٣٧ـ ثالثا : أخطار الأجهزة

سوء استعمال الأجهزة الزجاجية قد يؤدى إلى تحطيمها أو انفجارها مما يسبب أخطارا جسيمة نتيجة تطاير الشظايا الزجاجية التى تحدث جروحا قد تكون قاتله .

ففى حالة الأجهزة الزجاجية التى تعمل تحت تفريغ يجب أن يكون الدورق المفرغ صغير الحجم (لتر واحد أو اقل) فان كان كبيرا فيجب أن يحاط بشبكة معدنية قوية لتصون المشتغل مما يحدث نتيجة لتحطم الدورق تحت تأثير التفريغ الشديد .

كما أن هناك أخطار يمكن أن تحدث نتيجة سوء استخدام أجهزة سوكسلت الزجاجية أو أجهزة الهضم الزجاجية حيث تنطوى على المخاطر الثلاث السابقة مجتمعة فهى تحتوى على مواد كيمياوية كاوية أو سامة أو مخدرة مثل حمض الكبريتيك المركز الساخن فى أجهزة الهضم والاثير البترولى القابل للاشتعال والمذيبات العضوية الأخرى السامة أو المخدرة فى أجهزة سوكسلت وفى نفس الوقت قد تتعرض للكسر نتيجة عدم تثبتها المحكم أو تشغيلها تحت ارفف الزجاجيات والكيماويات أو

بجوار صنابير المياه وتعرضها لتطاير رذاذ المياه من الصنبور ومن ثم تعرضها للكسر . أو عدم متابعتها بعناية فقد ينقطع ماء الصنبور لأى سبب أو ينقطع خرطوم التوصيل بين الصنبور والجهاز مما يؤدى. إلى توقف التكثيف وبالتالى إلى انتشار بخار المذيب العضوي سريع الاشتعال فى جو المعمل

٣٨- رابعا: أخطار الكهرباء والغاز

تتمثل هذه الأخطار فيما ينشأ من مصابيح الغاز عندما تستعمل معها أنابيب مطاط مشققه رديئة . فيتسرب منها الغاز الخانق أو القابل للاشتعال . وكذلك ترك هذه المصابيح مفتوحة أو تعرضها لانطفاء اللهب وتسرب الغاز دون اشتعال. وكذلك فى حالة استعمال الاسطوانات المعدنية المعبأة بالغاز قد تتعرض هذه الاسطوانات للهب أو للعنف عند الاستعمال أو استعمال اسطوانات رديئة وكذلك عدم إحكام غلق تلك الاسطوانات عند ترك المعمل أو حدوث تلف فى صنبور الاسطوانة أو منظمها أو تشغيل تلك الاسطوانات بدون استعمال المنظم المعد لذلك بعد التأكد من سلامته .

وأما بالنسبة للكهرباء فقد تحدث الأخطار من سوء توصيل الأجهزة الكهربية جيدا أو ترك الأسلاك معراة أو مكشوفة أو استخدام وصلات خارجية بأسلاك ذات أقطار صغيرة لا تتناسب وشدة التيار التى تمر فيها أو لا تناسب استهلاك الجهاز من الكهرباء .

الموضوع الرابع

قواعد الأمن المعملى

٣٩ ـ أولاً: التعامل بالأحماض والقلويات

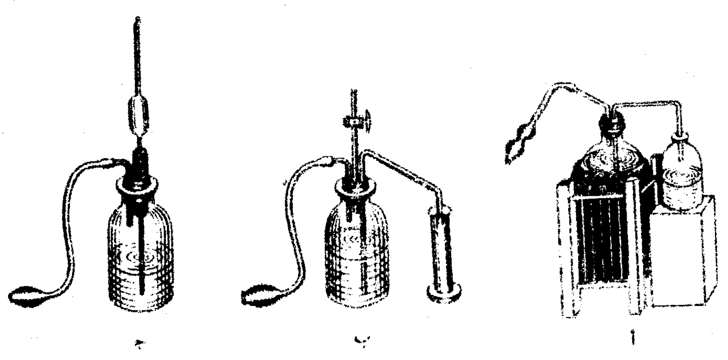
١- يجب الحذر أثناء التعامل بالأحماض والقلويات المركزة والانتباه كى لا تسقط هذه المواد على الجلد والملابس وذلك لأنها تسبب حروقا بالجسم وتخرم الملابس .

٢- عند تخفيف حمض الكبريتيك المركز يجب صب الحمض ببطه وحذر فى الماء وليس العكس . وتنتج أثناء التخفيف كمية كبيرة من الحرارة ولهذا فقد يترذذ الحمض عند صب الماء فيه .

٣- يراعى ما يلى عند سكب كميات كبيرة من الاحماض والقلويات :

أ- ارتداء قفازات (أكف) مطاطية طويلة (بحيث تغطى أكمام الرداء) وفوطة مشمعة (مطاطية) ووضع نظارات واقيه تغطى العينين من جميع الجوانب

ب- استعمال سيفونات النقل عند نقلها ولا تنقل بحمل العبوة نفسها والسكب منها . كما فى شكل(١).



(شكل – ١) نقل الأحماض المركزة بواسطة السيفونات:

جـ- عند نقل الأحماض والقلويات المركزة بواسطة الماصة لا يجوز مص السائل عن طريق الفم وإنما توصل بالكرة المطاطية الخاصة بالشفط أو تملأ بتركها فى الزجاجة الحاوية للمادة المركزة إذا كانت مملوءة حتى يرتفع فيها الحمض أو القلوى من تلقاء نفسه ثم تسد بالسبابة وتنقل .

د- يستعمل الملقط لالتقاط القلوى الصلب ولا يلتقط باليد .

هـ عند سحب الأحماض أو القلويات المخففة بالماصات تستعمل لذلك ماصات خاصة ذات انتفاخ أمان للتحرز من وصول المحلول إلى الفم .

٤٠- ثانيا . التعامل بالمواد السامة والضارة

يجب اتخاذ الاحتياطات التالية عند التعامل بالمواد السامة والضارة مثل أملاح الباريوم والنحاس والرصاص والزرنيخ والزئبق ومركبات السيانيد والمواد العضوية التى ذكرت آنفا :

١- يجب تحاشى دخول هذه المواد إلى الجسم ويمنع منعاً باتاً تناول الطعام فى المعمل ، ويجب غسل اليدين غسلا جيدا بعد انتهاء العمل .

٢- يجب وضع زجاجيات هذه المواد على أطباق خاصة لكى لا يتساقط جزء منها على المنضدة أو الأرض وخاصة (الزئبق) .

٣- يجب التعامل مع المواد التى تنتج أبخرة سامة أو مخدرة فى حجرة خاصة لشفط الغازات .

٤١ ـ ثالثا : التعامل بالمحروقات والمواد سريعة الاشتعال

١- يراعى عند تسخينها ما سبق ذكره فى عملية التسخين .

٢- يجب فى جميع الأحوال أن يتم تسخينها حتى ولو على حمامات مائية بحيث يزود دورق التسخين بمكثف مرجع حتى لا يتطاير البخار فى الهواء وأن تكون عناصر التسخين مغطاة .

٣- يجب فك الأجهزة المحتوية أو التى كانت محتوية على المواد سهلة الاشتعال بعد الانتهاء من العمل وتركها فترة حتى تبرد مع استمرار عملية التكثيف حتى تمام التبريد (أى يوقف التسخين قبل المكثف بوقت كاف).

٤- لا يجب أن تترك الأوانى المحتوية على هذه المواد بجوار الأجهزة أو المواد والمحاليل الساخنة مثل السخانات الكهربية أو المحولات ومثبتات التيار الكهربى

التى تسخن مع التشغيل أو المحاليل الناتجة عن تخفيف الأحماض المركزة أو إذابة القلويات القوية حيث تكون درجة حرارتها عالية قد تزيد عن ١٠٠°م مما يؤدى إلى انفجار تلك الأوانى الموضوعة بجوارها والمحتوية على مذيبات عضوية سريعة الاشتعال والمخفضه فى درجة الغليان .

٥- يجب حفظ المذيبات العضوية فى أماكن منخفضة الحرارة أو ثلاجات وعدم تعريضها بحال من الأحوال لأشعة الشمس حيث أن ارتفاع درجة الحرارة ولو لبضع درجات وخاصة فى الصيف يؤدى إلى تبخيرها داخل الزجاجات المحكمة القفل مما يؤدى إلى حدوث ضغط عالى لهذا البخار قد يؤدى إلى انفجارها أو تهشمها .

٤٢ـرابعا : التعامل بمواد تكون مخاليط متفجرة

١- عندما تتبخر الغازات (كالهيدروجين والاسيتيلين واكسيد الكربون والميثان ...وغيرها) والكحولات (الكحول الميثيلى والايثيلى والاميلى ...وغيرها) والاثيرات (اثير ثنائى الاثيل واثير ثنائى الميثيل ... وغيرها) والهيدروكربونات السائلة السهلة الغليان (البترول -الهكسان ... وغيرها) والاسيتون وزيت التربنتينا وثانى كبريتيد الكربون وغيرها فإنها تكون مع الهواء أو الأكسجين النقى مخاليط متفجرة . لذا يجب التعامل بمواد كهذه تحت نافذة سحب الغازات كى لا تتجمع أبخرتها فى هواء الغرفة بكميات خطرة .

٢- لا يجوز فرك أو تسخين أو تكسير المواد التى تستطيع تكوين مخاليط متفجرة (الكلورات) وفوق الكلورات وفوق الكبريتات والنترات ... وغيرها) لا بعد

الحصول على إذن من الأستاذ المشرف والاستماع إلى توجيهاتـه وذلـك لأن عـدم اتخـاذ التدابير الاحتياطية اللازمة قد يؤدى إلى حدوث انفجارات ذات عواقب وخيمة

٤٣ـ خامسا : التعامل بالغازات المضغوطة

تحفظ الغـازات المضغوطـة (كالنيـتروجين وثـانى أكسـيد الكربـون والأكسـجين والهيدروجين والأستيلين والكلور... وغيرها) فى اسطوانات فولاذية مقفلـة بصمامـات خاصة تحميها أغطية فولاذية وقبل التعامل بالغـازات المضغوطـة ينبغـى الحصـول مـن الأستاذ المشرف على الإرشادات والتعليمات العملية .

تفتح الأسطوانة بتدوير الصمام بحذر بعد أن تسد فتحة خروج الغـاز بسـدادة فى داخلها أنبوب تصريف تغمس نهايته فى وعاء استقبال يحتـوى علـى مـاء أو مـادة قلوية أو أى سائل آخر يستطيع امتصاص الغاز الموجود فـى الأسـطوانة وبعـد أن تنظـم سرعة مرور الغاز ،يمكن توصيل الأسطوانة إلى أجهزة المعمل .

ومن الضرورى وقاية الاسطوانات الحاوية على غـازات مضغوطـة مـن الصدمـات والهزات وغيرها من المؤثرات الميكانيكية الشديدة ،ويجب عدم تعريضها للتسخين .

الإسعافات الأولية أثناء الإصابات

يمكن تجهيز صيدلية للإسعافات الأولية توضع فى مكان سهل الوصول إلية فـى المعمل على أن تحتوى على المواد الآتية :

٤٤ـصيدلية المعمل

١- ضمادات مختلفة الحجوم من نسيج رقيق من الحرير وآخر من الكتان وآخر من القطن وشريط لاصق أو أى نوع مشابه به وحمالة .
٢- ملقط دقيق وأبر وخيط ومقص ودبابيس .
٣- قطارة دقيقة
٤- نظارتان .
٥- فازلين وزيت خروع وروح النشادر الطيار ومسحوق حمض البوريك ومسحوق كربونات الصوديوم ومسحوق كلورامين ومسحوق سلفا بريدين .
٦- مرهم بكرات البوتسين ومستحلب الأكريفلافين مثل : (بورنول BURNOL) .
٧- هلام حمض التنيك مثل : (تانافكس TANAFAX).
٨- بطانية الحروق وتحفظ فى مكان خاص خارج الصيدلية .
٩- زجاجات تحتوى على : ١٪ حمض البوريك ، ١٪ حمض خليك ، محلول مركز من بيكربونات الصوديوم ، ١٪ محلول بيكربونات الصوديوم . كحول ، جلسرين ، بزول خفيف (درجة غليان ٨٠ - ١٠٠ ْم) ، مطهر (مثل الديتول أو السفلون) .

٤٥ـ إسعاف الحروق

الحروق المتسببة عن الحرارة :(مثل اللهب والأجسام الساخنة ....الخ)

فى حالات الحروق البسيطة التى لم يتهتك معها الجلد يمكن استخدام هلام حمض التنيك أو هلام الاكريفلافين أو مرهم بكرات البيوتسين .أما فى حالات الحروق الكبيرة أو التى يحمر معها الجلد أو الحروق التى تسبب فقفقة فى الجلد فيمكن استخدام هلام الاكريفلافين او هلام بلورات البنفسج بدون تأخير وتطلب المساعدة الطبية فى الحال .

الأحماض على الجلد : يغسل الجلد فى الحال بكميات كبيرة من الماء ثم بمحلول كربونات الصوديوم المركزة ثم أخيرا بالماء فإذا كان الحرق بالحمض خطير يجب أن يتبع هذا بمطهر ثم يجفف الجلد ويغطى بهلام الاكريفلافين .

القلويات على الجلد :يغسل الجلد فى الحال بكميات كبيرة من الماء ثم بمحلول حمض الخليك (١٪) وأخيرا بالماء . فإذا كان الحرق خطير يتبع ذلك بمطهر ويجفف الجلد ويغطى بهلام الاكريفلافين .

البروم على الجلد :يغسل الجزء المتأثر من الجلد فى الحال بكميات كبيرة من الايثير البترولى ثم يدلك الجلد بالجلسرين ويترك الجلسرين فترة من الوقت على الجلد ثم يزال ويستخدم هلام الاكريفلافين

الصوديوم على الجلد :إذا كانت بعض بقايا الصوديوم موجودة على الجلد تزال بملقط فى الحال ثم يغسل الجلد بالماء جيدا ثم بمحلول حمض الخليك (١٪) وأخيرا يغطى بنسيج رقيق مشبع بزيت زيتون أو هلام الاكريفلافين .

الفسفور على الجلد :يغسل الجلد جيدا بالماء البارد ثم يعالج بمحلول نترات الفضة

كبريتات المثيل على الجلد : يغسل الجلد جيدا فى الحال بكمية كبيرة من محلول النشادر المركز، ثم يدلك الجلد بلطف بقطعة من القطن مشبعة بمحلول النشادر المركز .

مواد عضوية على الجلد :يغسل الجلد بالكحول ثم بالصابون والماء الفاتر .

٤٦ـ إسعاف قطع الجلد (الجروح) :

إذا كان القطع صغيرا يترك ليدمى قليلا لبضع ثوان مع ملاحظة عدم وجود بقايا زجاج بالجلد . ثـم يطـهر الجـرح بـالكحول أو الديتـول أو محلـول الكلورامـين ١٪ أو مسحوق سلفابردين ويغطى الجرح برباط

٤٧ـ إسعاف وحوادث العين

فى كل حالات إصابات العين يستحسن استدعاء الطبيب للمريـض . فـإذا كـان الحادث خطيرا وجب طلب المساعدة الطبية فـى الحـال مـع كـل الإسـعافات الأوليـة مؤقتا .

الحمـض فـى العـين :إذا كـان الحمـض مخففا تغسـل العـين مـرارا بمحلـول بيكربونات الصوديوم (١٪) فى حمام العين .

أما إذا كان الحمض مركز تغسل العين أولا بكمية كبيرة من المـاء . ثـم بمحلـول كربونات الصوديوم .

القلويات فى العين :تغسل العين جيدا بالماء ثـم بمحلـول بيكربونـات الصوديـوم (١٪).

الزجاج فى العين :يزال الزجاج المنفرد بلطف عن العين بملقـط أو بغسـل العـين بالماء فى صمام العين ويستدعى الطبيب فى الحال .

والآلام المتسببة عن الحوادث البسيطة للعين يمكن تخفيفها بوضع نقطة من زيت الخروع فى ركن العين .

٤٨-٤ إطفاء الحرائق

الملابس المشتعلة : يمنع الشخص من الجرى أو التهوية للهب ويطرح المريض أرضا ، ويلف ببطانية ضد الحريق بإحكام حول الملابس المشتعلة حتى تنطفئ النار .

المحاليل المشتعلة : تطفأ جميع مصابيح الغاز فى المعمل ، وكذلك جميع الأجهزة الكهربائية القريبة من الحريق ويبعد كل شئ مشتعل والتحكم فى الحريق يعتمد على حجمه ونوعه .

فمثلا إذا كان الحريق صغيراً كاحتراق محلول فى كأس أو دورق أو حمام زيتى فإنه يطفأ بقطعة من القماش مبللة بالماء وبذلك تخمد أنفاس الغاز فى الحال لقلة الهواء ، أما إذا كان الحريق كبيرا فيستخدم الرمل الجاف فى عملية الإطفاء ولذلك يجب توزيع جرادل الرمل الجاف فى كل مكان فى المعمل لاستعمالها عند اللزوم ويطفأ معظم النار من على مناضد المعمل باستخدام كمية كافية من الرمل .

وإذا ما استعمل الرمل مرة وجب التخلص منه بعد ذلك إذ ربما يكون محتويا على كميات كافية من المواد الملتهبة غير الطيارة (مثل النتروبنزين) . ومع أن الرمل عامل مؤثر قوى فى إخماد اللهب إلا أن من مضاره تلف المواد الملقى عليها وتحطيم الأجهزة الزجاجية المحيطة بمنطقة اللهب من تأثير ثقل الرمل .

ويمكن طريقة أخرى إطفاء الحرائق الصغيرة برابع كلوريد الكربون إذ يوجه مباشرة إلى اللهب بكميات ضخمة وباستمرار من مضخة صغيرة خاصة (مثل مضخة إطفاء الحريق "بيرين") وتغطية أبخرة رابع كلوريد الكربون الثقيلة للمنطقة المشتعلة هي التي تسبب إخماد النار .

ويجب أن يراعى بوجه خاص ما يأتي :

١- عدم استعمال رابع كلوريد الكربون إذا كانت المادة المشتعلة صوديوم أو بوتاسيوم وإلا حدث انفجار هائل .

٢- يجب تهوية المعمل في الحال بعد إخماد النار للتخلص من الأبخرة السامة مثل الفوسجين .

٣- عند إخماد زيت مشتعل أو مذيب عضوى يجب عدم استخدام الماء لانه يساعد على انتشار الغاز بينما يكون لمخلوط من الرمل وكربونات الصوديوم تأثيرا قويا على الإطفاء .

٤٩- إسعاف التسمم

إذا كانت السموم بالفم ولم تصل الى المعدة تبصق من الفم فى الحال ويغسل الفم بالماء مرارا **وإذا ابتلع السم فى المعدة ، يستدعى الطبيب فى الحال ،** وفى هذه الاثناء يجب اعطاء جرعة ضد السم حسب طبيعة المادة :

١-الأحماض بما فيها حمض الاكساليك : تخفف بشرب كميات كبيرة من الماء مصحوبا بماء الجير أو مستحلب المغنسيا ويعطى اللبن بكثرة ولا تعطى مقيئات .

٢- القلويات الكاوية :تخفف بشرب كميات كبيرة من الماء مصحوبا بالخل أو عصير الليمون أو البرتقال أو محاليل حمض اللاكتيك أو الليمونيك (الستريك) ويعطى بكثرة ولا يعطى مقيئ .

٣- أملاح الغازات الثقيلة:يعطى اللبن أو بياض البيض .

٤-مركبات الزرنبخ والزئبق : يعطى مقيئ فى الحال (مثلا ملعقة شاى واحدة من الخردل أو ملعقة كبيرة من ملح الطعام أو كبريتات الخارصين فى كوب به ماء فاتر).

٥٠-الغازات

يبعد المريض عن جو الغاز الى الهواء الطلق وتفك الأربطة التى حول العنق.فإذا ما استنشق المريض غاز الكلور أو البروم بكميات صغيرة وجب ان يستنشق أبخرة النشادر أو يتغرغر بمحلول بيكربونات الصوديوم ثم يستحلب المريض حبات الاكالبتس (EUCALYPTOUS PASTILLES) أو يشرب روح القرفة أو النعناع المخفف لحماية الحنجرة والرئة ، أما إذا وقف التنفس أمكن عمل تنفس صناعى للمريض .

ويمكن استعمال نفس الطريقة إذا كان التسمم بأكاسيد النيتروجين أو انهيدريدات الهالوجنات.

الموضوع الخامس

أدوات المعمل

٥١ - السحاحات Burettes

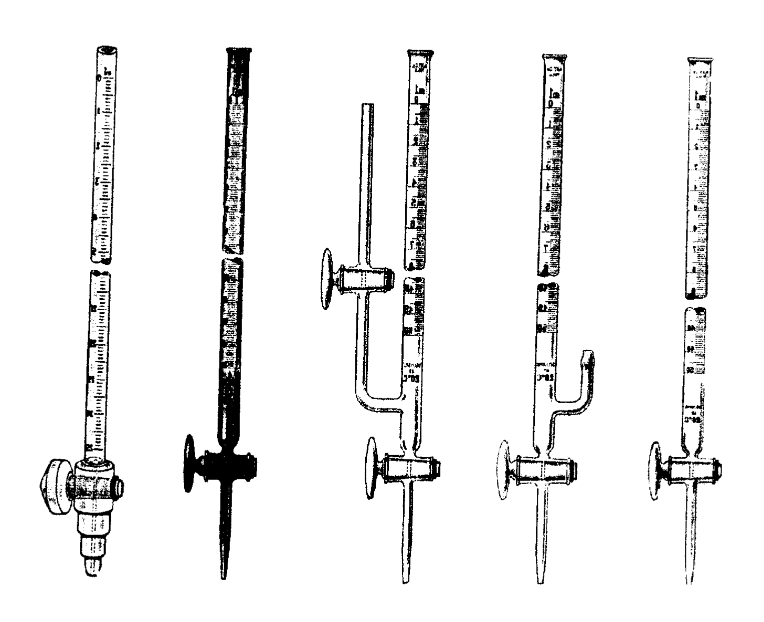
عبارة عن أنابيب طويلة منتظمة المقطع مدرجة الى ميللمترات وتسمى حين ذلك سحاسة ميلليمترية **mellimetric burette** أو مدرجة الى ميكرومترات وتسمى سحاحة ميكرومترية micrometric burette وهى مزودة من طرفها الأسفل بصنبور زجاجى أو أنبوبة من المطاط عليها مشبك ضاغط .

و يوجد منها انواع مختلفة عادية بيضاء و بخط ازرق لسهولة قراءة سطح المحاليل داخلها و اتوماتيكية او ذات خزان و قد تأخذ اشكالا مختلفة لتناسب انواع مختلفة من التحليلات ويوضح شكل ٢ ، ٣ أنواع مختلفة من السحاحات .

ما يجب مراعاته عند استخدام السحاحة:

(١) التأكد من وجود الحلقة الكاوتشوك فى الصنبور أو التيلة النحاسية التى تمنع سقوطه أو خروجه من منيمة .

(٢) تثبت السحاحة جيدا بحاملها على ان تكون فى وضع رأسى وان تكون فى ارتفاع مناسب وان تسمح نهايتها السفلية لوضع أناء المعايرة وتحريكه ورفعه بسهولة .

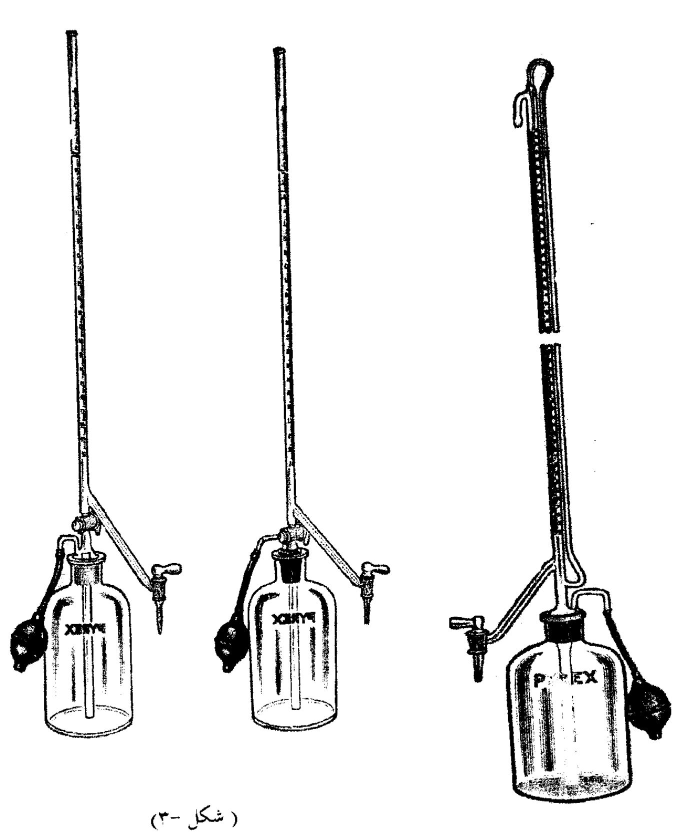


(شكل - ٢) انواع مختلفة من السحاحات العادية

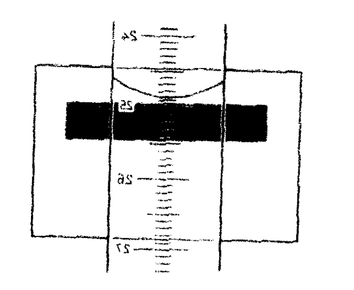
(٣) تقرأ السحاحة الى اقرب ٠،٠١ مل وتسجل القراءة . و يجب التأكد من كل قراءة بعد تسجيلها .

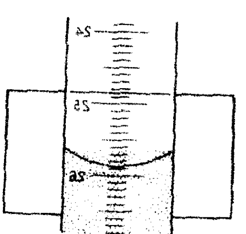
(٤) يستحسن قراءة السطح السفلى للسائل . فيما عدا السوائل ذات الألوان القاتمة مثل محلول برمنجانات البوتاسيوم فيقراء السطح العلوى له شكل (٤) .

(٥) عند قراءة الحجم يجب ان يكون النظر بحيث تكون العين فى محاذاة نقطة القراءة تماما شكل (٥) فإذا كانت العين منخفضة عن السطح فستكون القراءة أصغر من الحقيقة والعكس بالعكس .



(شكل -٣)
انواع مختلفة من السحاحات
الأتوماتيكية ذات الخزان

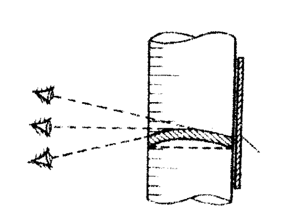




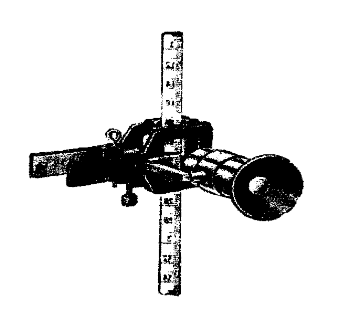
(شكل – ٤) يجب قراءة السطح السفلى المقعر للسائل

(٦) ضع قمعا صغيرا عند ملء السحاحة قبل استخدامها ثم يرفع بعد ملؤها ويجب تجفيف الجدران الخارجية للسحاحة قبل استخدامها فى عملية المعايرة وقبل وضع إناء المعايرة تحتها .

ويمكن استخدام عدسة مكبرة عليها مؤشر لضبط رؤية سطح السائل داخل السحاحة بالضبط كما فى شكل (٦) .



(شكل – ٥) يجب ان يكون النظر محازيا سطح السائل و ليس اعلى او اسفل منه



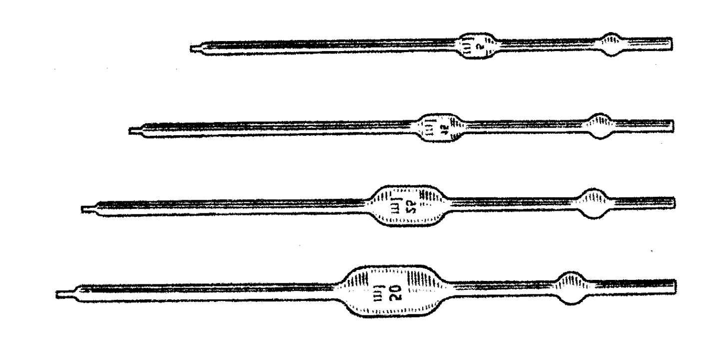
(شكل – ٦) عدسة مكبرة لضبط قراءة السحاحة

٥٢ - الماصات pipettes

ويجب التمييز بين ماصات النقل وماصات القياس ، **فماصات النقل** شكل (٧) يوجد عليها علامة تحدد الحجم المطلوب وتستخدم فـى نقـل حجـم معـين من وعاء الى أخر . وبها فقاعـة فـى منتصـف الماصـة موضـح عليـها حجمـها ، وتختلف حجوم الماصات ، منها :

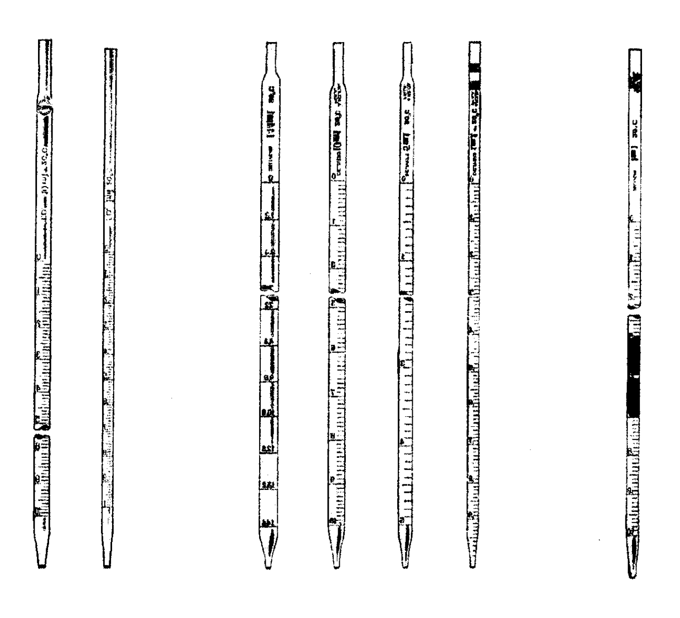
١،٢،٣،٤،٥،١٠،٢٠،٢٥،٥٠،١٠٠ ميلليلـتر ، وتوجـد فـى بعـض المعـامل ماصات نقل ذات حجوم خاصة لأغراض معينة .

أما ماصات القياس (شكل٨) فهى تشبه السحاحة المدرجة ومسحوبة عند أحد طرفيـها وتسـتخدم فـى قيـاس أى مقـدار مـن السـائل وتوجـد منـها أحجـام : ١،٢،٥،١٠مل .



(شكل-٧) انواع مختلفة من ماصات النقل

وهناك ماصات بها انتفاخ إضافى علوى أو انتفاخان لتوفير الأمان عندما تستخدم لنقل محاليل الأحماض المخففة ضمانا لعدم وصولها الى الفم أثناء السحب . كما ان هناك ماصات ميكروب مترية لنقل حجوم صغيرة جدا .



(شكل – ٨) انواع مختلفة من ماصات قياسية

ماصات شعرية تستخدم لفصل المحلول من الراسب أو لأجراء عمليـة تنقيـط مـن محلول على آخر .

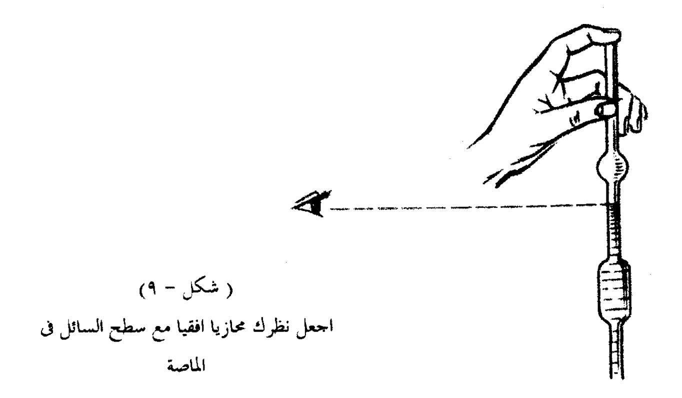
ما يجب مراعاته عند استخدام الماصات :

(١) يسحب المحلول المراد قياسه أو نقله الى نقطة اعلى من علامة التدريج قليلا ثم تسد الماصة بالسبابة بسرعة ويترك مستوى المحلول يهبط حتى يطـابق سـطح السائل أمام علامة التدريج . مع ملاحظة ألا تكون السبابة مبتلة .

(٢) امسك الماصة عموديا طوال الوقت بحيث يكون سطح السـائل أمـام مسـتوى النظر شكل (٩) .

(٣) بمجرد تفريغ الماصة لامس طرفها بالسطح الداخلى للدورق ولا تنتظـر تكـون قطرات أخرى

(٤) لا تنفخ فى الماصة للإسراع من تفريغ المحلول أو جزء منه .



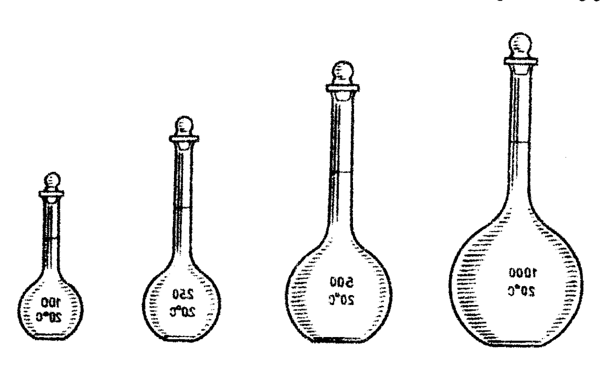
(شكل - ٩)
اجعل نظرك محازيا افقيا مع سطح السائل فى الماصة

٥٣ ـ الدوارق الحجمية (العيارية) Measuring flasks

هى دوارق ذات قواعد منبسطة (مسطحة)ويوجد على عنقها الذى صمم ضيقا وطويلا علامة تحدد حجـم السـائل الـذى يملؤهـا ، وهـذا الحجـم المـدون علـى جدارهـا الخـارجى محسـوب عنـد درجـة الحـرارة الموضحـــة (عـــادة ٢٠° م) وتختلف، سعة ألدوراق الحجمية بين :

١٠، ٢٥، ٥٠ ، ١٠٠، ١٥٠ ، ٢٠٠، ٢٥٠، ٥٠٠ ، ١٠٠٠، ٢٠٠٠، مــــل شكـل (١٠) وتسـتخدم الـدوراق الحجميـة في تحضـير المحـاليل القياسـية وفـى تخفيف المحاليل الى حجم معلوم .

وعند النظر الى الدوراق لتحديد سطح السائل ومطابقته بعلامة السعة يجب مراعاة ما سبق قوله فى السحاحات والماصات من ان يكون سطح السائل فى مستوى النظر(شكل - ١١) ، كما يجب عدم وضع المحاليل السخانة فى الدوارق المعيايرة (الحجمية) أو تسخينها مطلقا .

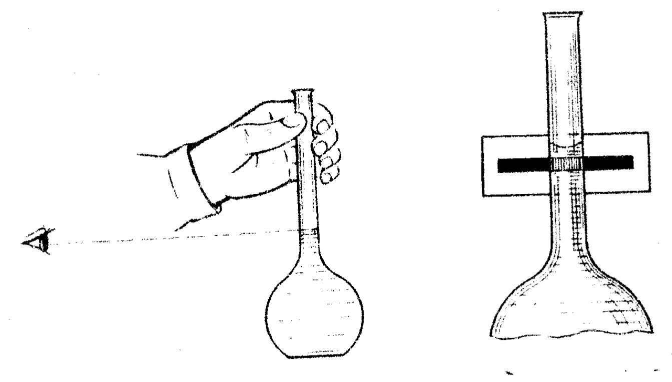


(شكل -١٠) الدوارق المعيارية او القياسية

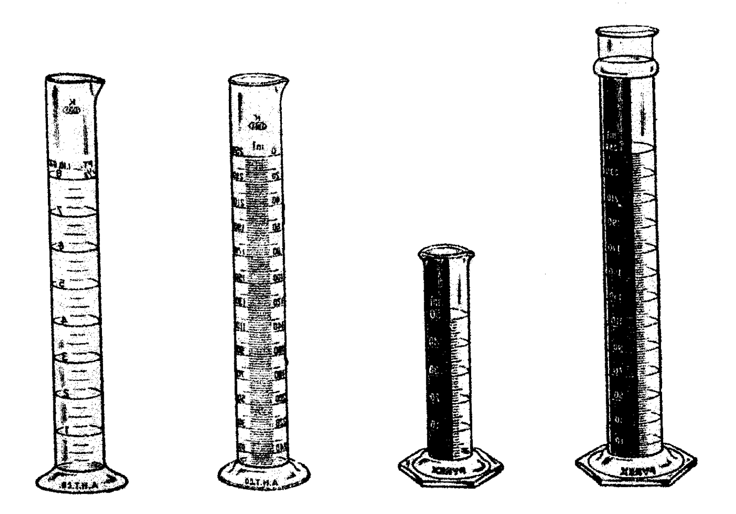
٥٤ - المخابير المدرجة Measuring cylinders

وهى اوعية اسطوانية طويلة تدرج تدريجا يناسب حجم المخبار ، فقد يكون بالميلليلترات أو كل ١٠ مل، وتستخدم فى القياسات التقريبية . ويمكن الحصول بواسطتها على قراءات صحيحة ودقيقة فى عمليات التحليل الحجمى بشرط ان تكون المخابير مدرجة بدقة وبموصفات خاصة .

وشكل (١٢) يوضح أنواع وأشكال مختلفة من المخابير .



(شكل - ١١) كيفية قراءة سطح السائل فى الدوارق المعيارية



(شكل - ١٢) انواع مختلفة من المخابير

٥٥ـ ما يجب مراعاته عند استخدام أدوات القياس الحجمية :

(١) كقاعدة عامة لا يمكن اعتبار التدريج على أحد أجهزة القياس السابقة صحيحه تماما . ولكن يجب التأكد من صحتها باستمرار باختبار بعضها مع بعض ومع أداة سبق ضبطها .

(٢) لا يمكن أن تكون الحجوم المأخوذة بالأجهزة السابقة صحيحة ما لم تكن نظيفة من الداخل حتى لا تلتصق قطرات من السائل على جدار الإناء من الداخل وتؤثر هذه القطرات تأثير كبير عند اخذ الحجوم .

(٣) لا تقاس المحاليل بهذه الأجهزة إلا فى درجة الحرارة المدونة عليها وعموما لا يجب اخذ قياسات للمحاليل وهى ساخنة أو باردة جدا .

(٤) كذلك يجب التأكد من جفاف الأدوات السابقة قبل أى استعما لها فيما عدا الدوارق المعيارية فيكفى غسلها قبل الاستعمال مباشرة بالماء المقطر .

(٥) عند استخدام المخابير فى نقل الأحماض المركزة يجب ان تكون جافة تماما حتى لا تتولد حرارة عند وضع الحمض عليها وتصاعد بخار الماء وتكثقه على الجدران .

(٦) عند استعمال السحاحات والماصات يجب غسلها بالمحلول المراد نقلة أو قياسه قبل استعمالها معه .

(٧) يجب عدم تجفيف الأدوات السابقة فى فرن التجفيف حتى لا تتأثر علامات التدريج التي عليها ، ويمكن التجاوز عن ذلك بالنسبة للمخابير المستعملة فى نقل الأحماض المركزة .

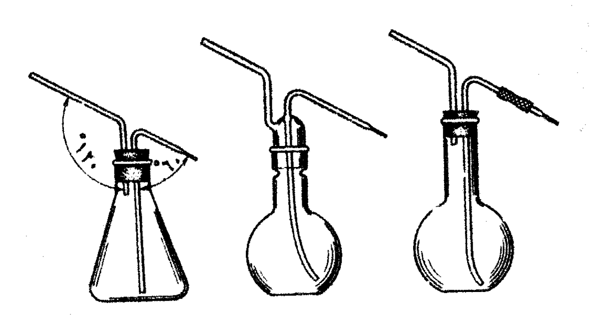
(٨) هناك أشكال محتفلة أخرى لأجهزة القياس السابقة . وحجوم أخرى قد تدعوا إليها حاجة بعض قياسات ذات الاعتبارات الخاصة من الدقة أو أسلوب

التحليل أو القياس أو غير ذلك ، وقد اكتفينا بهذه الأشكال وتلك الحجوم لسهولة وشيوع استخدامها .

٥٦ - بعض الأدوات الأخرى الشائعة الاستعمال فى التحليل الحجمى

١- دوارق غسيل Weashing flask

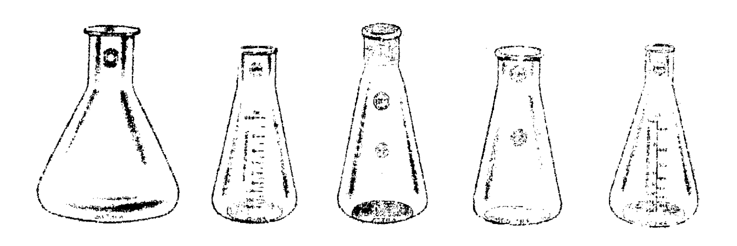
و تستخدم فى غسيل الأدوات الزجاجية بالماء المقطر كما تستخدم اساسا فى عمليات النقل الكمى (شكل ١٣)



(شكل - ١٣) دوارق الغسيل

٢- دوارق مخروطية Conical flask

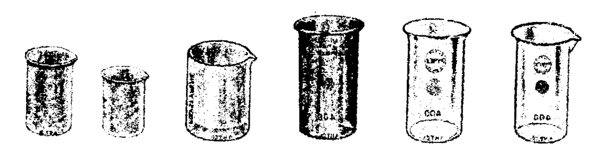
و تستخدم فى استقبال المعايرة و غيرها (شكل ١٤) و منها احجام و اشكل مختلفة و الاحجام الكبيرة اكثر من لتر تستخدم فى تحضير المحاليل التقريبية قبل ضبطها .



(شكل - ١٤) انواع مختلفة من الدوارق المخروطية

٣- كؤوس Beaker

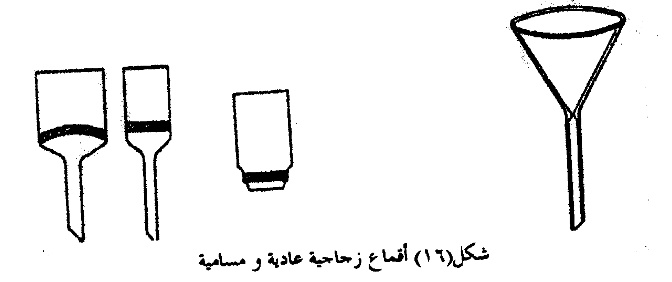
وتستخدم فى عمليات الترسيب و غيرها ومنها اشكال و احجام مختلفة (شكل ١٥)



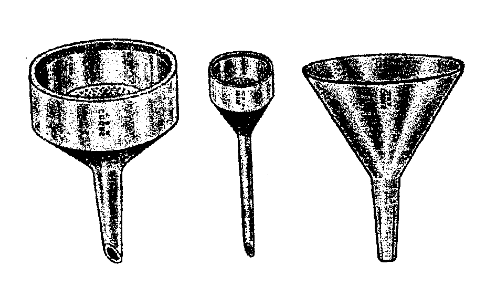
(شكل - ١٥) انواع مختلفة من الكؤوس

٤- أقماع الترشيح Filter funel

و توجد منها انواع كثيرة تستخدم فى طرق الترشيح حسب المادة المرشحة والتى سوف نتناوله تفصيلا فى الفصل الرابع فمنها الزجاجى و الصينى و بوخنر و غيرها شكل ١٦ و ١٧



شكل(١٦) أقماع زجاجية عادية و مسامية



(شكل – ١٧)
اقماع ترشيح من
الصينى " بوخنر"

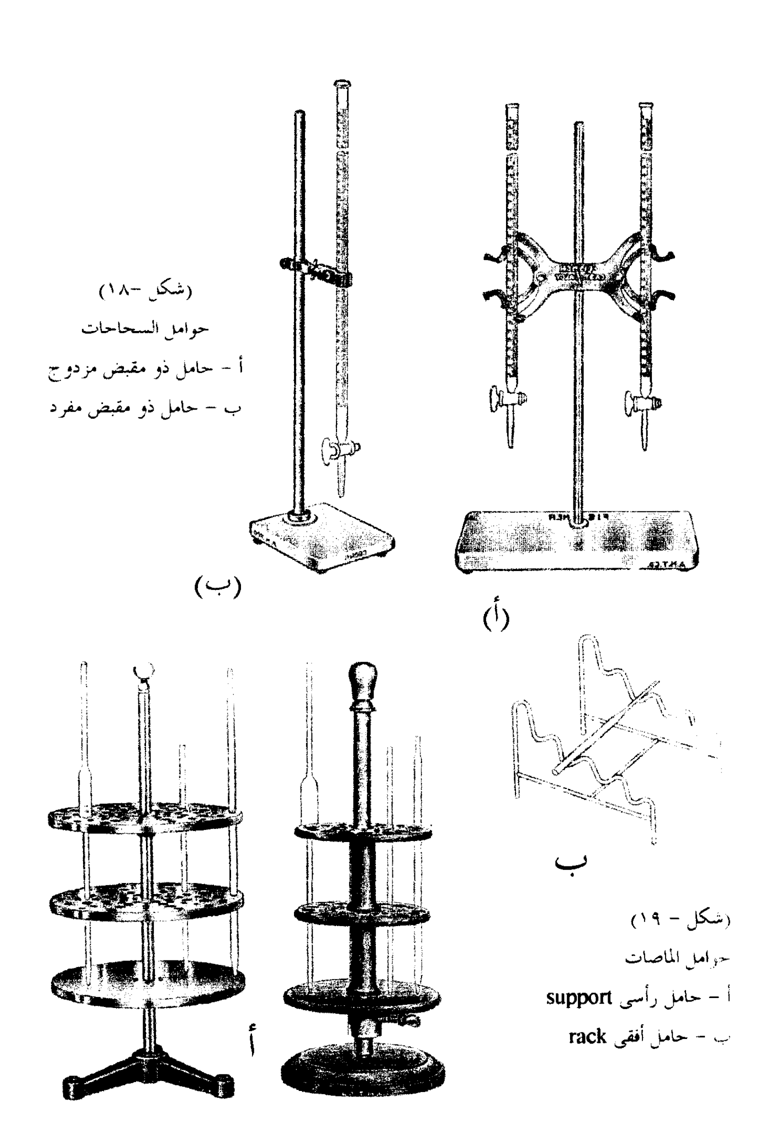
٥ – الحوامل Bearers

وهى ما يستخدم لحمل او تثبيت او رفع الدوات عند استعمالها ، و هى على ثلاثة انواع :

(أ) **الدعامات** Supports : و تستخدم لحمل و تثبيت السحاحات والماصات و اقماع الترشيح و الفصل و غيرها شكل ١٨ ، ١٩ – أ ، ٢١ .

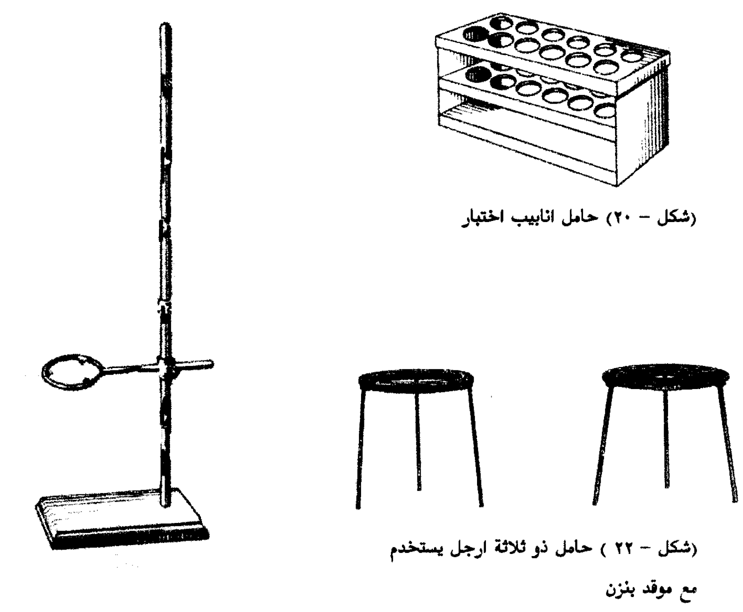
(ب) **النقالات (الحمالات)** Racks: و تستخدم لنقل انابيب الأختبار والماصات و غيرها شكل ١٩–ب ، ٢٠ .

(ج) **الأثفيات (الركائز)** Trivets or Tripods: و هى حوامل ذات ثلاثة ارجل و تستخدم فى حمل الأوعية التى تسخن على موقد بنزن و امثالها شكل٢٢ .



(شكل -١٨)
حوامل السحاحات
أ - حامل ذو مقبض مزدوج
ب - حامل ذو مقبض مفرد

(شكل - ١٩)
حوامل الماصات
أ - حامل رأسى **support**
ب - حامل أفقى **rack**



(شكل - ٢٠) حامل انابيب اختبار

(شكل - ٢٢) حامل ذو ثلاثة ارجل يستخدم مع موقد بنزن

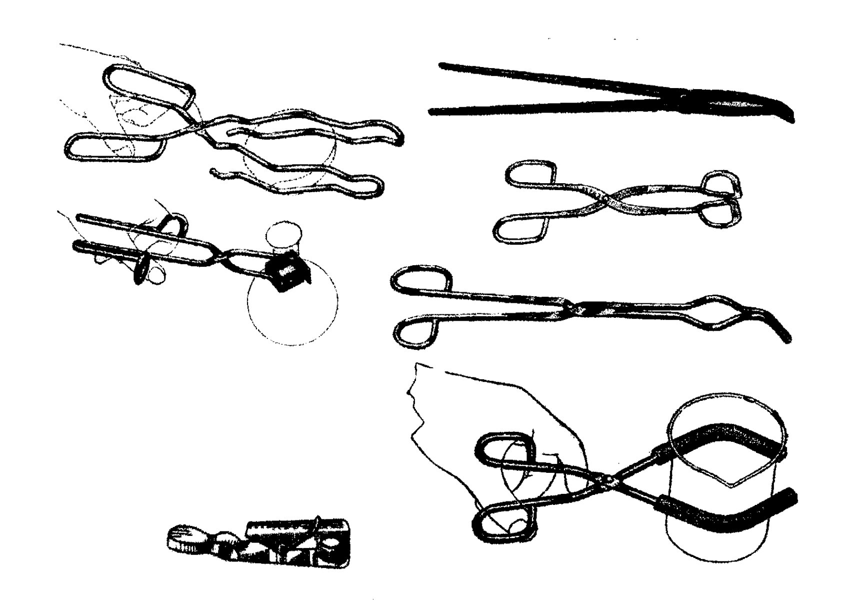
(شكل - ٢١) حامل قمع ترشيح

٦- الماسكات Holders

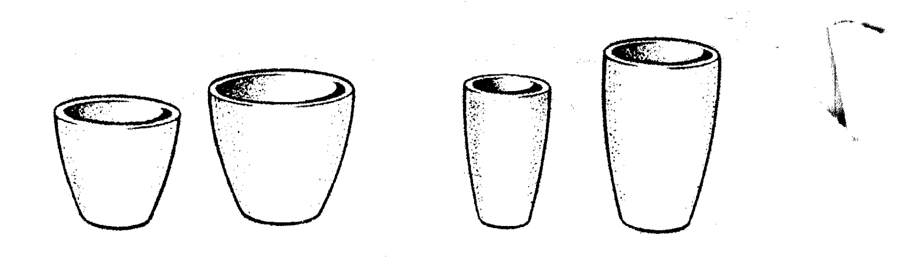
وهـى ادوات معدنيـة تسـتخدم فـى المسـاك و القبـض علـى الأوانـى الزجاجيـة الساخنة و تداولها و تختلف باختلاف الوعاء الزجاجى المراد الإمساك بــه كمـا فى شكل (٢٣).

٧ - بواتق الاحتراق Porcelains شكل (٢٤)

و تصنع من الخزف او المعادن و تستخدم لحرق العينات فى الأفران الحارقة



(شكل - ٢٣) انواع مختلفة من الماسكات



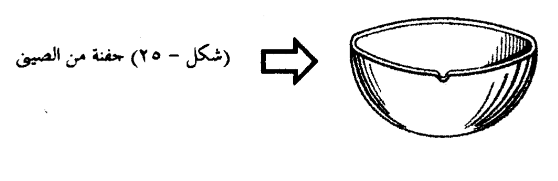
(شكل - ٢٤) بواتق الإحتراق

٨- جفنه صينى crucible شكل ٢٥

تستخدم لتبخير العينات على الحمامات الرملية و غيرها

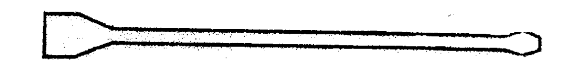
٩- قضيب زجاجى Glass rod و يستخدم فى التقليب و غيره

١٠- ملعقة وزن (ملوق) Spatula شكل ٢٦



(شكل - ٢٥) جفنة من الصيني

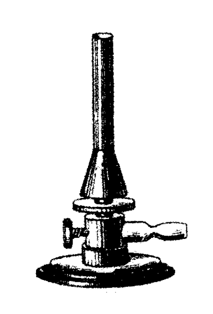
(شكل - ٢٦) ملعقة وزن (ملوق)



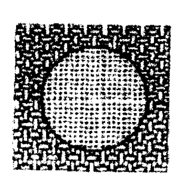
١١- مصباح بنزين Bunsen burner شكل ٢٧

١٢- شبكة معدنية Wire gauze

و يوجد فى منتصفها دائرة من الأسبستوس غير القابل للحرق لتعمل كمهدى لحرارة اللهب المباشر شكل ٢٨



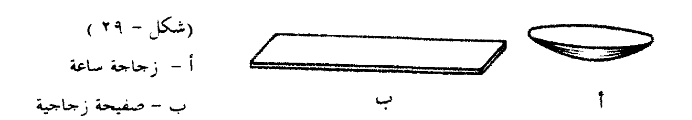
(شكل - ٢٧) موقد او مصباح بنزن



(شكل - ٢٨) شبكة معدنية بها دائرة من الأسبستوس

١٣- زجاجة ساعة Watch glass

و تستخدم فى وزن العينات و المواد الكاشفة على الميزان ثم تنقل كميـا الى مكان الإستخدام ، و هناك صفيحة زجاجية لنشر العينة قبل وزنها شكل ٢٩



(شكل - ٢٩)
أ - زجاجة ساعة
ب - صفيحة زجاجية

١٤ - زجاجات محاليل Bottles شكل ٣٠

١٥ - زجاجات العينات Samples bottles شكل ٣١

١٦ - زجاجات الدليل Dropping bottles شكل ٣٢

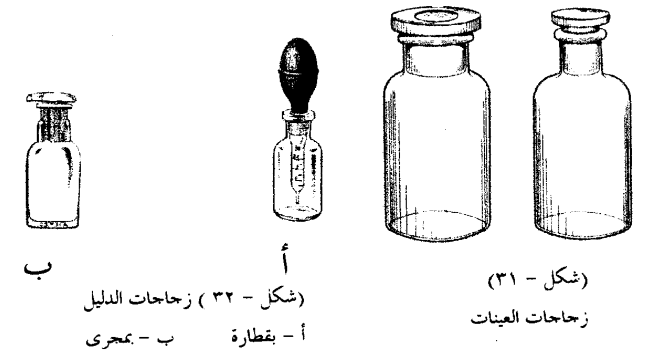
١٧ - مثلث خزفى Trianglesشكل ٣٣







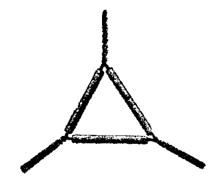
(شكل - ٣٠) زجاجات المحاليل

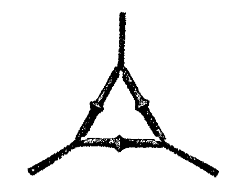


أ ب

(شكل - ٣١)
زجاجات العينات

(شكل - ٣٢) زجاجات الدليل
أ - بقطارة ب - بمجرى

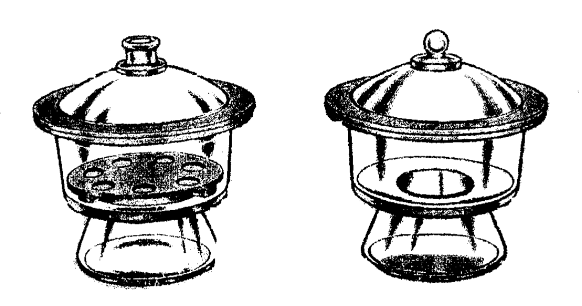




(شكل - ٣٣) مثلثات خزفية

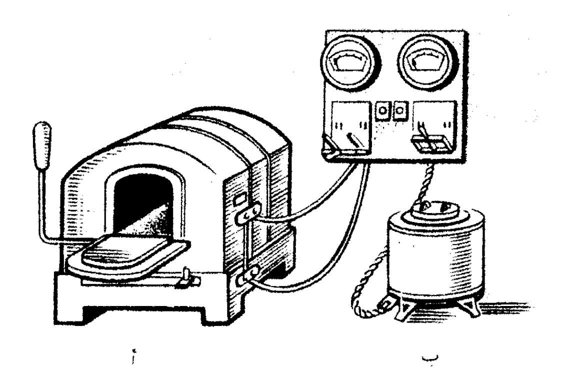
١٨- مجفف زجاجى Desiccator

و يوضع فيه مادة ماصة للرطوبة مثل كلوريد الكالسيوم و يستخدم لحفظ العينات جافة بعد تبخير الرطوبة منها حتى تبرد شكل ٣٤



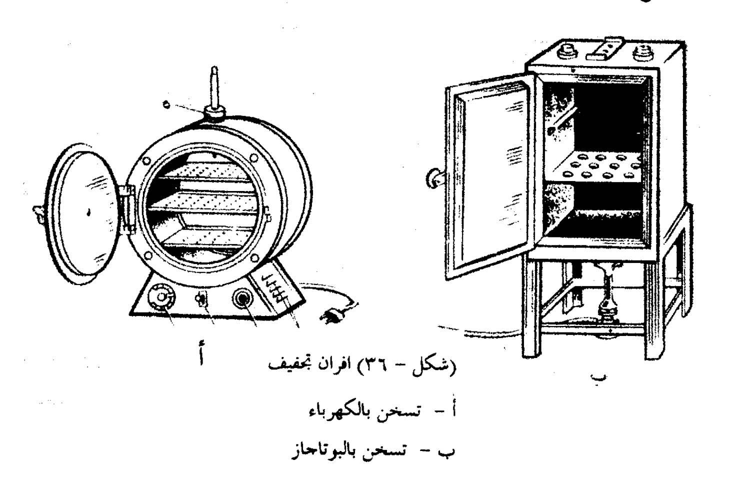
(شكل - ٣٤) مجففات زجاجية

١٩- فرن احتراق Muffle furnace شكل ٣٥



(شكل -٣٥) أ - فرن لافح ب - فرن بواتق

٢٠- فرن تجفيف Oven شكل ٣٦

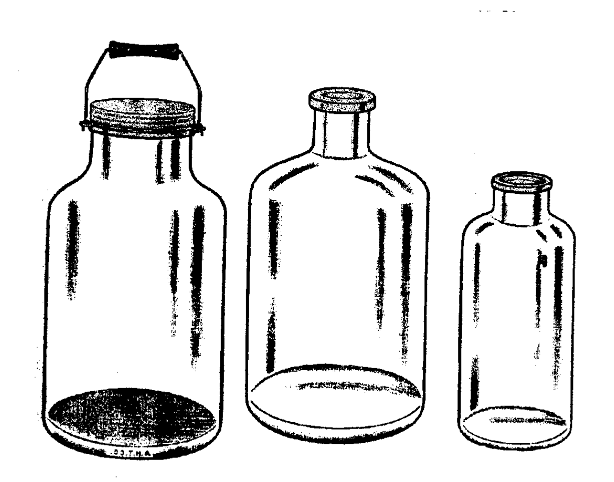


(شكل - ٣٦) افران تجفيف

أ - تسخن بالكهرباء

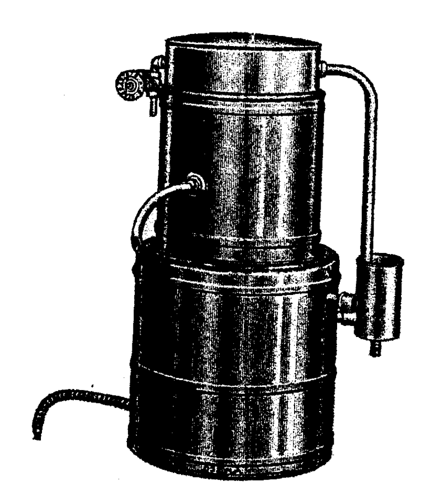
ب - تسخن بالبوتاجاز

٢١ - جمدانات الماء المقطر شكل٣٧



(شكل -٣٧) جمدانات للماء المقطر

٢٢ - اجهزة تقطير المياه شكل ٣٨



(شكل - ٣٨) جهاز معدنى لتقطير المياه فى المعمل

٢٣ - فرش التنظيف : سوف نشرحها تفصيلا فى الموضوع السادس

٢٤ - الموازين الحساسة : سوف نتناولها تفصيلا فى الفصل الثالث .

٢٥ - هـذا بالأضافـة الى ادوات اخـرى عديـدة يتعـرف عليـها البـاحث فـى حينها، و يجب ان يتوفر فى المعمل كميات من الوصلات الزجاجية و الأنـابيب التوصيلية و انابيب الإختبار و سدادات الكاوتشوك و الحمامات الرملية و المائية التى سوف نتناولها فى فصول قادمة .

الموضوع السادس

تنظيف الأدوات

٥٧ـ تمهيـــــد

تتحدد دقة القائم على التحليل فى معامل التحليـل علـى مـدى نظافتـه ونظافـة أدوات التحليل التى يستعملها ، وأيضا على نظافة طاولات ومناضد المعمل التـى يعمـل عليها ، فإن معظم الأخطاء التى يقع فيها الباحثون والكيميـائيون المبتدئـون ترجـع الى إهمالهم فى نظافة أدواتهم .

ويتسبب عن قذارة الأدوات المعملية أو مكان التحليل الأخطاء التالية على سـبيل المثال لا الحصر :

(١) تلوث المحاليل التى تحضر فى اوانى غير نظيفة وبالتالى لا تؤدى الى نتائج دقيقة

(٢) تطاير التراب أو الغبار وتساقطه على الأوانى وتلويثها بعد غسلها .

(٣) بقاء أثار مـن الصـودا الكاوية في السـحاحات يتلـف صنابيرهـا ويتلـف الوصـلات الكاوتشوكية المستعملة معها .

(٤) بقاء بقايـا المـواد الكيماويـة علـى الطاولـة أو فـى الميزان أو حولـه يسـبب تلويـث عمليات الوزن التالية وحدوث أخطاء .

(٥) وجود أثار دهنيـه فـى أدوات القيـاس الحجميـة مثـل الماصـات أو السـحاحات أو الدوارق المعيارية و المخابير يؤدى إلى أخطاء عند قراءة تدريجها .

(٦) تلوث الأيدى بالمواد الكيميائية قد يكون فيه خطورة على حياة البـاحث إذا كـانت هذه المواد السامة .

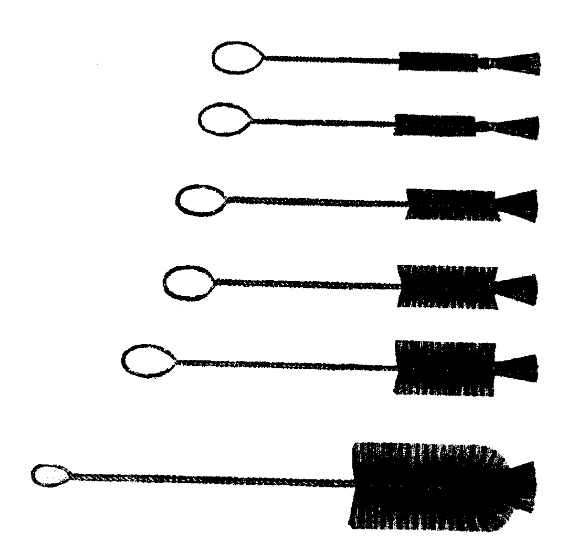
ومن اهم ما يجب مراعاته للمحافظة على هواء المعمل نظيفا عدم التدخين إطلاقا فى المعمل وكذلك عدم تناول الطعام أو المشروبـات فـى المعمـل . وعنـد شعـور البـاحث بـالتعب فعليـه التوجـه الى الاسـتراحة الملحقـة أو القريبـة مـن معمـل التحليـل لتنـاول المشروبات المرطبة أو المنبهة أو تناول الطعام .

ليتعود الباحث ان يجعل الأدوات المحفوظة فى الدواليب نظيفة مقطـرة جـاهزة للعمل . ولا يدخل أى أداة الى الدولاب إلا إذا تأكد من إنها نظيفة مقطرة جافة .

يجب على الباحث ان يحتفظ فى معمله بمجموعة من الأدوات التى تستخدم فى إجراء عملية غسيل وتنظيف الأدوات مثل : فوط المعمل وفرش التنظيف المختلفة وكذلك كمية من المنظفات والصابون ومحاليل التنظيف الكيماوية .

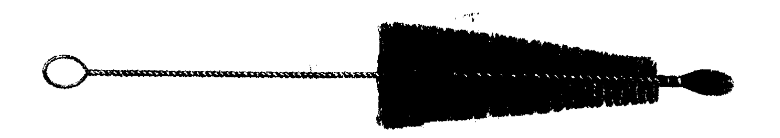
٥٨ ـ تنظيف الأدوات

(١) تنظيف أنابيب الاختبار و المخابير المدرجة وفوهـات الـدوارق المعياريـة ودوارق الهضم ذات العنق الطويل : وتستخدم لذلك أحجام مناسبة من الفرش التنظيف المبينة بشكل (٤٠).



شكل(٤٠): فرش تنظيف أنابيب الإختبار و المخابير وأشباهها

(٢) تنظيف السحاحات ومـا يشابهـها : تسـتخدم لذلـك فرشـاه تشبـه النـوع السابق ولكن ذات يد طويلة حسب طول السحاحة - شكـل (٤١) . أو تسـتخدم نفس الفرش السابقة مع استخدام سلك طويل من الصلب عليه غلاف خارجى من البلاسـتيك حتى لا يخدش السلك سطح الساحة من الداخل .

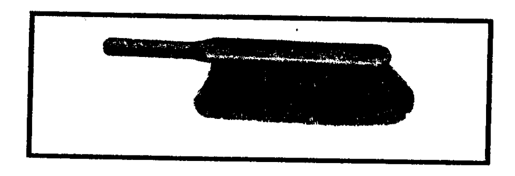


(شكل -٤١) فرشاة بيد طويلة لتنظيف السحاحات

(٣) تنظيف الماصات : تنقع الماصات فى مخبار طويل حسب طول الماصة يحتوى على ماء ساخن ومنظف أو مسحوق صابون . وإذا كانت بالماصات مواد ملتصقة لم يتمكن المحلل الكيميائى من تنظيفها فيمكن نقع الماصات فى سائل التنظيف (سيرد ذكره بعد قليل) ثم تغسل بتيار ماء متدفق من الصنبور .

(٤) تنظيف الكوؤس : تستخدم لذلك فرشاة كما فى شكل ٤٢

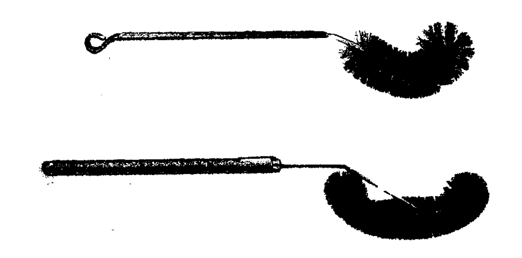
(٥) تنظيف الدوراق : تستخدم لذلك فرشاة خاصة شكل ٤٣



(شكل - ٤٢) فرشاة لتنظيف الكؤوس

(٦) لتنظيف الأجزاء الداخلية للأجهزة أو الأوانى الزجاجية المعقوفة

تستخدم معها أنواع تشبه أنواع الفرش السابق ذكرها ويكون لها يد مرنة عبارة عن زنبرك رفيع بحيث يسمح بحركتها والتوائها داخل الأجزاء المعقوفة المختلفة .



(شكل – ٤٣) فرش لتنظيف الدوارق



(شكل – ٤٤) طريقة إستخدام فرش تنظيف الدوارق

وعندما يبدو الإناء الجاف (الكأس والدورق مثلا) شفافا لدى فحصة على الضوء فهذا لا يعنى بعد انه نظيف ، و للتأكد من ذلك يوجه من دورق الغسيل تيار رفيعا من الماء المقطر الى جدار الكأس الداخلى مع تدوير الكأس فى الوقت ذاته ، ولا يعتبر الإناء نظيفا إلا عندما يبلل الماء جدرانه بالتساوى تماما دون ان يتجمع على شكل قطرات وجداول .

ويغسل الإناء المتسخ أو المغبر العادى أولا مع الاستعانة بالفرشاة المناسبة لنزع الأوساخ بالحك ، ويجب ان يجرى هذا العمل بحذر نظرا لانه من الأمور المألوفة هنا ان يقوم الكيميائى المبتدئ بتنفيذ ذلك فيكسر الإناء ويجرح يديه . وبوجه عام فانه يستوجب على الكيميائى عدم استخدام القوة عند التعامل بالأدوات الزجاجية المعملية وان يظهر اكبر ما يمكن من الحذاقة والإتقان فى العمل ولا يجوز بأى حال من الأحوال تنظيف جدران الإناء بيد الفرشاة المعدنية ، فهذا يؤدى الى حدوث تخرشات وخدوش ينكسر الإناء من جرائها أثناء التسخين .

وبعد الغسل بالماء يبدأ الغسيل بأحد السوائل المنظفة إذا لزم الأمر . و يمكن ان نذكر مثالين هنا لسوائل الغسيل الشائعة .

٥٩- السوائل الكيماوية المنظفة

(١)محلول البوتاسا فى الكحول :ويعتبر هذا المحلول أفضل سائل منظف لهذه الغاية ، وهو يحضر بإذابة ٤٠- ٥٠ جم من البوتاسا الصلبة فى ٥٠٠ مل من الماء فى كأس مع ملاحظة ان المحلول سوف يكون ساخنا جدا ، وبعد ان يبرد يضاف إليه الكحول التجارى حتى يصبح حجم المحلول الكلى١ لتر ولا داعى هنا أبدا لاستعمال كحول نقى مكرر التقطير .

(٢) المخلوط الكرومى :ويحضر بخلط حمض الكبريتيك المركز مع محلول مائى مشبع من بيكرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ أو بيكربونات الصوديوم $NA_2Cr_2O_7$ بنسبة ١ : ١ ويجب إضافة الحمض الى محلول البيكرومات وليس العكس .

ويجب ملاحظة ان جميع السوائل المنظفة كاوية جدا . فسقوطها فى العين قد يؤدى الى فقد البصر . وهى تحرق الجلد وتترك بقعا على الملابس أو تحرقها . ولهذا يمنع منعا باتا حمل الإناء أو الفرشاة التى يقطر منها السائل المنظف أو التجول بها فى العمل ، وتحفظ السوائل المنظفة فى زجاجات سميكة الجدران وعندما يراد استعمالها يصب منها جزء قليل فى الإناء . ثم تحرك فيه وتعاد الى زجاجتها مرة أخرى ثم ينقل الوعاء المراد غسله الى الحوض حيث يغسل بالماء العادى ثم بالماء المقطر . وإذا ظهر بعد ذلك ان الماء يتجمع على الجدران الداخلية على شكل قطرات أو جداول يعاد العمل كله من جديد .

الفصل الثانى

إعداد العينات للتحليل

الموضوع الأول : **أخذ العينات**

الموضوع الثانى : **استلام العينات وحفظها**

الموضوع الثالث : **تجنيس العينات**

الموضوع الأول

أخذ العينات

٦٠ - مقدمة

تعتبر عملية أخذ العينات لأجراء التحاليل المختلفة هى أهم عملية فى التقدير . وذلك لأن أى اختلاف ولو كان بسيطا فى اخذ العينة يؤدى الى تقديرات خاطئة عن مكونات المادة المأخوذة منها العينة . ولذلك يجب مراعاة شروط معينة فى طريقة اخذ العينة أهمها :

(١) شروط لكى تكون العينة ممثلة للرسالة(عشوائية العينة)

(٢) شروط لتجهيز وإعداد العينة للتحليل

(٣) شروط لحفظ العينة حتى تمام عملية التحليل .

وفيما يلى بيان ذلك :

شروط لكى تكون العينة ممثلة للرسالة

وتختلف طرق اخذ العينة تبعا لما يأتي :

١- حالة الرسالة ٢- الأجزاء المراد تحليلها ٣- نسبة الرطوبة

٦١ - حالة الرسالة

تختلف طريقة اخذ العينة من حيث نوعها وكميتها وطريقة تعبئتها وشحنها وترتيب تشوينها وطريقة تشكيلها ، ولذلك فان آخذ العينة يجب ان يغير من طريقة أخذها بما يناسب كل حالة . فمثلا :

١- فى حالة الكسب المضغوط فى ألواح يؤخذ حوالى ٢٠ لوح من أماكن مختلفة وتكسر بواسطة كسارة الكسب وتخلط جيدا ثم يؤخذ منها حوالى ١ كجم .

٢- إذا كانت هذه المكونات أو مادة العلف معبأة فى اجوالة ، فيؤخذ من كل عشرة اجوالة أو خمسة . وإذا كانت اقل من خمسة اجوالة فيؤخذ منها جميعها

٣- عند اخذ عينة من مواد غير معبأ تؤخذ عينات من عشرين نقطة مختلفة حتى تكون العينة ممثلة .

٤- بالنسبة للدريس المضغوط فى بالات ، تختار بالة من كل رصة أو صف بطريقة عشوائية ثم يسحب من كل منها عدة عينات من أماكن مختلفة منها ومن داخلها .

وفى جميع الحالات تخلط العينات المأخوذة معا لتكون عينة طبقية كبيرة ، ثم تخلط جيدا وتفرش على لوح نظيف أو مفرش بلاستيك وتؤخذ منها عينة صغيرة حوالى ١-٣ كجم .

٦٢ـ الأجزاء المراد تحليلها

إذا أريد تحليل عينة من البرسيم مثلا يؤخذ النبات كاملا . أما إذا أريد تحليل أوراق البرسيم فيجب ان تفصل بمنتهى الاحتراس كمية من الاوراق تكفى لأجراء التحليل

وإذا كان العلف اكثر تجانسا مثل الحبوب أو الأعلاف المطحونة أو الناعمة .فان العينة النهائية المأخوذة من العينة الطبقية تكون عادة صغيرة . وتتم بفرش العينة الطبقية على لوح خشى نظيف بسمك لا يزيد عن ١-٢ سم ثم تخطط عليها بالأصابع علامة (+) يقسمها الى أربعة أقسام . ثم يؤخذ قسمين متقابلين . ويستبعد القسمين الآخرين ويكرر عليها نفس الأسلوب حتى يتم اخذ العينة العشوائية النهائية المناسبة فى حدود ١-٢ كجم .

٦٣ـ نسبة الرطوبة

المواد عالية الرطوبة مثل الأعلاف الخضراء يؤخذ منها عينات اكبر تجف هوائيا ثم تطحن وتخلط جيدا . ثم تؤخذ منها عينة للتحليل . أما المواد الجافة فيتبع فيها النظام السابق . وعموما فانه لا يمكن حصر الشروط الواجب مراعاتها كلية فى اخذ العينة ولابد للشخص القائم بإجراء العملية ان يقدر بخبراته مدى صحة تمثيل العينة للرسائل المطلوب تحليلها .

استلام وحفظ العينات

٦٤ ـ استلام العينات

تقسم العينة النهائية المأخوذة من كل رسالة على حدة الى ثلاثة أقسام توضع فى ثلاثة برطمانات زجاجية محكمة القفل أو أكياس بلاستيك أو (بولى اثيلين)وتختم بالجمع الأحمر ويوضع عليها البيانات التالية بوضوح :

(١) اسم الملف أو المكون (٢) اسم المشتري
(٣) اسم البائع (٤) تاريخ العينة
(٥) اسم اخذ العينة (٦) رقم الرسالة أو السيارة أو الشونة.

ويحتفظ المشترى بأحدها والبائع بالثانية وترسل الثانية إلى معمل التحليل

هذا ويحدد القرار رقم ٧٥ لسنة ١٩٦٧ بتنفيذ أحكام القانون رقم ٥٣ لسنة ١٩٦٦ فى مادته الثامنة طريقة اخذ العينات للأعلاف وتحليلها على الوجه التالى :

١- مهندس وزارة الزراعة بالمصنع
٢- مهندس بنك التسليف بالمصنع
٣- مندوب عن المصنع .

وتقوم هذه الجنة بأخذ عينات من العلف المصنع أولا بأول بحيث تؤخذ عينة تمثل ١٠٠ طن أو إنتاج المصنع فى ثلاثة أيام متتالية ايهما اقل .وعلى ان يحرر محضر يثبت فيه كيفية اخذ العينة وتاريخها واسم المصنع والكمية التى تمثلها العينة وتاريخ تصنيعها ونسبة مكونات العلف الناتج المأخوذ منه العلف ،ويجب إلا تقل العينة عن كجم وتؤخذ طبقا لما يأتى :

إذا كانت الكمية الموجودة من العلف ١٠ عبوات فاقل أخذت العينات من جميع العبوات ، وإذا زادت العبوات من عشرة ولم تتجاوز أل ٢٠ أخذت العينات من ١٠ عبوات بشكل جانشى (عشوائى) وإذا زادت الكمية عن عشرين عبوة ولم تتجاوز ٤٠ عبوة أخذت العينات من ١٥ عبوة بشكل (عشوائى) جانشى ايضا ، وتؤخذ العينات من ٢٠ عبوة إذا زادت العبوات فى عددهـا عن ٤٠ عبوة بشكل جانشى .

وتخلط العينات المأخوذة خلطا جيدا ثم تقسم الى جزأين وتوضع كل جزء منها داخل كل كيس صورة من محضر اخذ العينة ثم يقفل الكيسان ويختم كل منهما بخاتم الجهة المأخوذة منها العينة وخاتم المهندس الزراعى المختص بالمصنع ويرسل أحد الكيسين الى الوزارة (قسم العلف) والأخر الى الإدارة العامة للأراضى (قسم التحليل) .

وتتبع فى اخذ عينات مواد العلف الخام الإجراءات المشار إليها .

ويحدد القرار الوزارى رقم ٥٥٤ لسنة ١٩٨٤ (لوزير الدولة للزراعة والأمن الغذائى) كيفية اخذ العينات من مصانع الأعلاف فى المادة ١٦ منه على النحو التالى :

تشكل لجنة بكل مصنع تتولى اخذ عينات من الإنتاج تمثل مائة طن أو كمية الإنتاج فى يومين متتاليين أيهما اقل علي النحو الآتى :

١- مندوب مديرية الزراعة المختصة بالمصنع .

٢- مندوب بنك التنمية والائتمان الزراعى بالمصنع (بالنسبة لمصانع علف الماشية).

٣- مندوب عن إدارة المصنع .

ويجب ان يحرر محضر يثبت فيه كيفية اخذ العينة والتاريخ والكمية التى تمثلها العينة وتاريخ تصنيعها ونسب مكونات الأعلاف الناتجة المأخوذة منها العينة ويجب ألا تقل العينة عن ٢كجم وتؤخذ طبقا لما يلى :

إذا كانت العبوات الموجودة من العلف ١٠ عبوات فاقل ... تؤخذ العينات من جميع العبوات .

إذا زادت العبوات عن عشرة ولم تجاوز ال٢٠ فتؤخذ العينات من ١٠ عبوات بطريقة عشوائية ، وإذا زادت الكمية عن ٢٠ عبوة ولم تجاوز ٤٠ عبوة تؤخذ العينات من ١٥ عبوة بطريقة عشوائية ايضا وتؤخذ العينات من ٢٠ عبوة إذا زاد عددها عن ٤٠ عبوة ، وإذا كانت الكمية المصنعة سيتم تداولها فى حالة سائبة صبا فى سيارات نقل العلف المعدة لذلك .... تخزن فى واحد أو اكثر من صوامع المنتج النهائى المرقمة بالمصنع ويثبت ذلك فى محضر لأخذ عينة من العلف السائب . وذلك بأخذ عدة عينات تخلط جيدا ويؤخذ منها عينة ممثلة عن طريق ناقل العلف الى الصوامع .ولا يسمح بتداول العلف الأبعد ورود نتيجة التحليل مطابقة للموصفات وتخلط العينات المأخوذة خلطا جيدا ثم تقسم الى

ثلاثة أجزاء متماثلة . ويوضع كل جزء منها داخل عبوة ويوضح داخل كل عبوة صورة من محضر اخذ العينة ثم تقفل العبوات وتختم كل منها بخاتم الجهة المأخوذة منها العينة وخاتم المهندس الزراعى المختص بالمصنع ويحتفظ مدير المصنع بإحدى العبوات ويقوم بتسليم إحدى العبوتين الآخرين الى مندوب مديرية الزراعة المختصة بالمصنع ويرسل العبوة الثالثة الى جهة التحليل المختصة (معهد بحوث الإنتاج الحيوانى) بالنسبة للاعلاف الحيوان ومكوناتها ، ومعمل البروتين بالنسبة لاعلاف الدواجن ومكوناتها أو أية جهة أخرى يصدر بها قرار من وزارة الزراعة .

٦٥ ـ شروط لتجهيز وإعداد العينة للتحليل

وتختلف هذه الشروط باختلاف نوع العينة ونوع التحليل ونسبة الرطوبة بها وتبدأ هذه التجهيزات بعد وصول العينة للمعمل . وتبدأ بتقدير نسبة الشوائب الظاهرة أن وجدت مثل القش والطوب الكبير والحصى الكبير ثم تطحن العينة كلها طحنا جيدا .

وإذا أريد تحليل البيض كاملا يرب جيدا أو يضرب فى خلاط . أما إذا أريد تحليل البياض أو الصفار كل على حدة .يفصلان أولا ثم يضرب كل على حدة .

وعند أعداد قطعة من اللحم أو أجسام الطيور للتحليل يجب ان تفرم أولا ثم تنقل كمية الى طبق وتخلط جيدا ثم تجفف على درجة حرارة منخفضة حولى ٧٠ْ م ويفضل أجراء التجفيف تحت جو مخلخل أو باستعمال تيار من الهواء

الداخل لفترة التجفيف وعدم إعطاء فرصة لحدوث تخمرات ثم تطحن كتلة اللحم الجافة طحنا جيدا بحيث تصبح متجانسة وناعمة وتعبا فى برطمانات زجاجية وتسجل عليها نسبة الرطوبة الابتدائية (الفرق بين الوزن الرطب الطازج والزن الجاف مبدئيا) .

إذا كانت نسبة الدهن عالية فى العينة فقد يلزم فى التحاليل الأخرى بخلاف تقدير الدهن ان يستخلص معظم دهنها أو كله بواسطة مذيب عضوى مناسب أو مخلوط من مذيبات عضوية .

أما عند تقدير الدهن فيها فيجب ان تؤخذ عينة من المادة الأصلية المفرومة قبل أذابتها فى المذيب العضوى ويمكن استخلاص الدهن منها وتقديره بطريقة كمية .

أما العلائق المخلوطة من عدة أعلاف أو الحبوب أو الأعلاف المتجانسة نوعا فيجب طحنها طحنا جيدا وتحويلها الى مسحوق قبل إجراء التحليل عليها ثم تنقل نقلا كميا من الطاحونة الى برطمانات العينات .

وإذا كانت نسبة الرطوبة فى العليقة أو مادة العلف عالية نسبيا فإن ذلك يعوق عملية طحنها طحنا جيدا فضلا عن انه يسبب ارتفاع درجة الحرارة أثناء الطحن ارتفاعا كبير .

ومن الناحية العلمية فان مواد العلف والعلائق تحتوى على ١٠- ١٢ فى المئة رطوبة . وهذه تعوق إمكانية طحنها جيدا ويضطر لتلافى ذلك أتباع ما يلى :

توزن العينة كلها ثم تفرش على طبق أو قطعة معدنية عريضة بسمك لا يزيد عن نصف سنتميتر وتوضع فى فرن تجفيف على درجة اعلى قليلا من ١٠٠° م يفضل (١٠٠– ١٠٣° م) وتقلب من ان الى آخر . وذلك لمدة من ١–٣ ساعات حسب طبيعتها . ثم تترك لتبريد ثم توزن وتحسب نسبة الرطوبة المبدئية وتطحن بعد ذلك وتعبأ فى برطمانات العينات وتسجل عليها نسبة الرطوبة المبدئية .

٦٦ـ شروط لحفظ العينة حتى اتمام عملية التحليل

تختلف طرق الحفظ على حسب نوع العينة وحالتها :

أ– بعض العينات لا يمكن حفظها بالمرة ويجب أجراء التحليل بمجرد الحصول على العينة ، ومثال ذلك ،بعض تحليلات الدم (للسكر) وعصير الفاكهة (لفيتامين ج)

ب_ الحفظ فى زجاجات مع الاكتفاء بتغطية السدادات بطبقة من شمع البراقين ،وهذه الطريقة هى الطريقة العادية ،والمتبعة فى اغلب العينات المراد تحليلها من مواد العلف والعلائق .

ج _ الحفظ فى ثلاجة لمدة كافية لأجراء التحليل ومن أمثلتها الأعلاف الخضراء

د – الحفظ فى الثلاجات ذات الحرارة المنخفضة جدا كما فى حالة اللحوم والأسماك .

ها الحفظ بطريقة التعليب التصنيع وتجرى فى الحالات الإخراج والعينات التى يراد بقاؤها بحالتها الطبيعية لمدة طويلة تبلغ ٥-٦ سنوات .

و- وهناك طرق أخرى استخدمت حديثا للحفظ وهى مقصورة على التجارب والأبحاث ، مثل استخدام المواد الكيماوية بتركيزات معينة واستخدام الأشعة الفعالة مثل أشعة جاما .

من الخدمات التى تقدمها

دار الهدى للنشر و التوزيع

كتابة الرسائل العلمية و البحوث

و اجراء كافة المعالجات الإحصائية مثل تحليل النتائج و تنسيقها و تصميم المودلات الإحصائية وعمل المنحنيات و الرسومات الإحصائية

كما تقوم الدار بإمداد الباحثين بالمعلومات العلمية من كافة المجلات العلمية فى كافة التخصصات عن طريق شبكات الأنترنيت فى الحال

هذا بالإضافة الى نشر كافة الكتب و توزيعها فى جميع جهات العالم

الموضوع الثالث

تجنيس العينات

SAMPLES HOMOGENIZATION

٦٧ـ مقدمة

تحتاج معظم العينات الى عملية طحن وتجنيس قبل إجراء التحليل عليها ،عملية الطحن والتنعيم التى تسبق عادة عملية التجنيس ، قد يكون الهدف منها تسهيل عملية التجنيس وقد تكون هى نفسها عملية تجنيسية ولكن هى ذات فائدة عظيمة فى العملية التحليلية لأنها تجعل المادة بعد الطحن والتنعيم ذات سطح خارجى عظيم جدا مما يهيئ سطح كبير للتفاعل .

أما عملية التجنيس فهى عملية هامة وضرورية للحكم الصادق على تحليل العينة المراد تحليلها وذلك لان الجزء المستخدم فى كل عملية تحليلية غالبا ما يكون جزء ضئيل للغاية ، , ومن المفروض ان يكون ممثلا للعينة تمثيلا صادقا (عشوائيا) ، لذا وجب تجنيس العينة بجعلها فى صورة متماثلة أو متجانسة بحيث ان الأجزاء الصغيرة منها تكون مثلها مثل أى جزء آخر مهما صغر .

فمثلا عينة من حبوب القمح الصحيحة أو من قطعة كبد طازجة هى عينة غير متجانسة للتحليل لأن اقل جزء من عينة الحبوب هى الحبة الواحدة وهى قد تختلف عن الحبة الأخرى ولا تماثلها ، وأجزاء الحبة الواحدة غير متماثلة

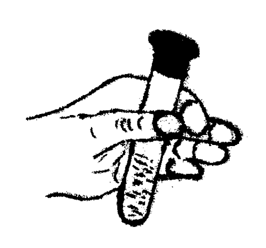
كيميائيا ، فالقشرة غير الأندوسبيرم ، كذلك قطعة الكبد غير متجانسة ففيها خلايا وأوعية دموية وأغشية رابطة وماء بينى . وكلها أجزاء غير متماثلة كيميائيا ، ولكى تصبح هذه العينات عينات متجانسة فلابد من طحن الحبوب طحنا دقيقا لتصير مسحوقا ثم تخلط جيدا وكذلك لابد من هرس قطعة الكبد ثم خلطها جيدا ، وهذه هى عملية التجنيس .

ومن المهم ان تعاد عملية التجنيس كلما اخذ جزء للتحليل من العينة الكبيرة ،وعموما تتم عملية التجنيس بطرق مختلفة تختلف حسب طبيعة المادة المراد تجنيسها

أولا : المواد السائلة والمحاليل

وهى العمليات التى تجرى لاتمام عملية مزج السوائل أو إذابة المحاليل وتجنيسها أهمها ما يلى :

٦٨ - الهز Agitation



(شكل - ٤٥) الهز الخفيف باليد

وعادة ما يتم على العينات الصغيرة فى انابيب الاختبار أو زجاجات المحاليل الصغيرة (vials) وعند كل مرة تسحب منها عينة من هذه الأوعية

الصغيرة يجب هزها باليد بنفضة خفيفة قبل أخذ العينة ،وهذه هى ابسط طرق التجنيس (شكل٤٥) .

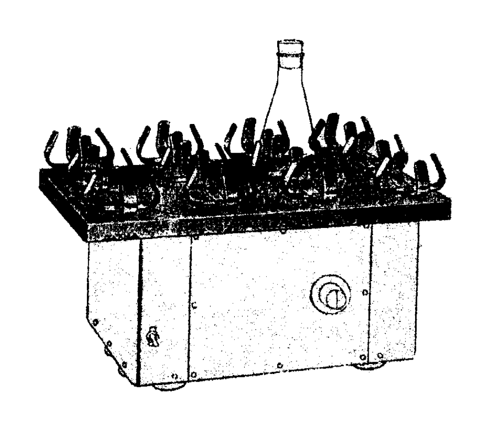
٦٩ـ الرج Shaking

ويتم على السوائل غير النقية التى تحتوى على مخاليط من سوائل مختلفة أو المحاليل المحتوية على مادة ذائبة أو معلقة أو اكثر .

وهى تجرى على العينات وعلى محاليل القياس الكاشفة ، والهدف من الرج هو التخلص من التحيز الناشئ عن الترسيب أو التفاصل بسبب اختلاف مكونات السائل أو المحلول فى كثافتها أو قطبيتها ويتم الرج بطرق مختلفة حسب حالة العينة وطبيعتها ، فقد يتم باليد بهز الوعاء بشدة باليد الواحدة أو بكلتا اليدين ، وقد يتم الرج بواسطة جهاز رج هزاز (شكل ٤٦)

٧٠ـ الخض Jolting

وهى عملية تتم بكيفية اشد من الرج وذلك بدفع الوعاء المحتوى على السائل أو المحلول فى اليد الواحدة أو بين كلتا اليدين فى وضع نائم لدفع السائل فيه بقوة بتحريك الوعاء يمينا ويسار فيندفع السائل الى أحد الجوانب



(شكل – ٤٦) جهاز رج كهربائى

بقوة ونتيجة للقصور الذاتى فعنـد عكـس حركـة الخـض يصطـدم السـائل بجدار الوعاء (قاعدة أو فوهته) بشدة قبل ان يتجه الى الجهة الثانيـة ليحـدث له نفس الشيء وهكذا . ويشترط لاستخدام هذا الأسـلوب ان يكـون الوعـاء غـير ممتلئ تماما بالسائل وان يكون محكم الإغلاق مع وضع اليد علـى الغطـاء خوفـا من انفتاحه أثناء الخض.

٧١ـ التقليب Inverting

فى حالة امتلاء الأوعية بالسوائل الى قرب حافتها ، كما يحدث فى عمل المحاليل القياسية فى اوعية حجميه كالدوارق المعياريـة وغيرهـا ، يكـون معظـم الحيز الداخلى للوعـاء ممتلئ بالسـائل ولا يبقـى إلا جـزء ضئيـل قـرب الفوهـة


(شكل - ٤٧) تقليب الدورق المعيارى بين راحتى اليد

الضيقة خالية منه ، لذلك لا تجدى أى طريقة من الطرق الثلاث السابقة فى تجنيس المحلول . لذلك يمكن بعد أحكام غلق فوهة الوعاء بغطاء مصنفر أو بلاستيك بقلب الوعاء رأسا على عقب مع وضع اليد على الغطاء ، والانتظار برهة ثم عدله الى وضعه الأول ثم تكرار ذلك بعد برهة وهكذا بما لا يقل عن خمس مرات قبل اخذ العينة منه (شكل٤٧).

٧٢ـ التحريك Stirring

وهى عملية تؤدى نفس الأثر الذي تحدثه عملية الرج وتتم ايضا على السوائل والمحاليل والمعلقات . لكن الفرق بينهما أن الرج يتم بدون وضع اداه التحريك فى السائل ويتم التحريك بوضع الاداه المحركة فى السائل . وقد يكتفى بعملية الهز والرج فى الكثير من الحالات ولكن فى حالات أخرى قد

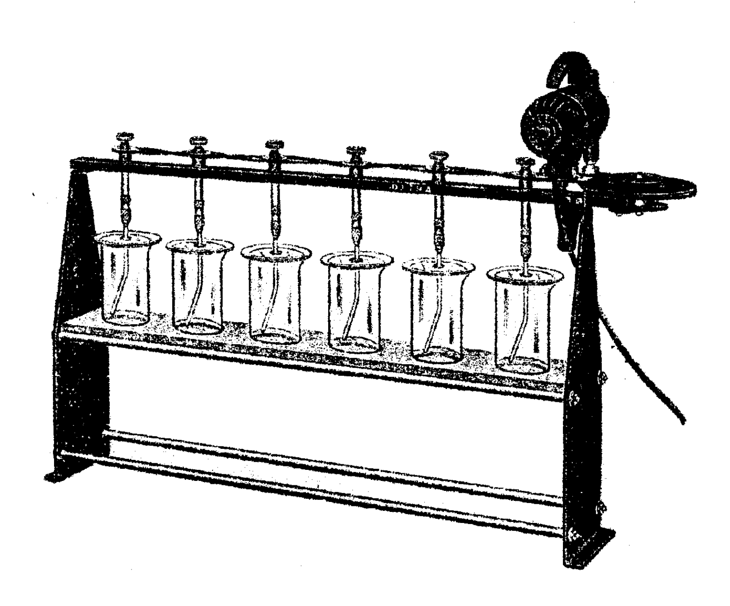
نضطر الى اجزاء عملية التحريك لاتمام التجنيس فى العينة ، وذلـك فـى احـوال منها :

(١) فى السوائل اللزجة أو عالية اللزوجة أو شبـه السـائلة ، فـإذا غلـظ قوامـها سميت العملية (رب)

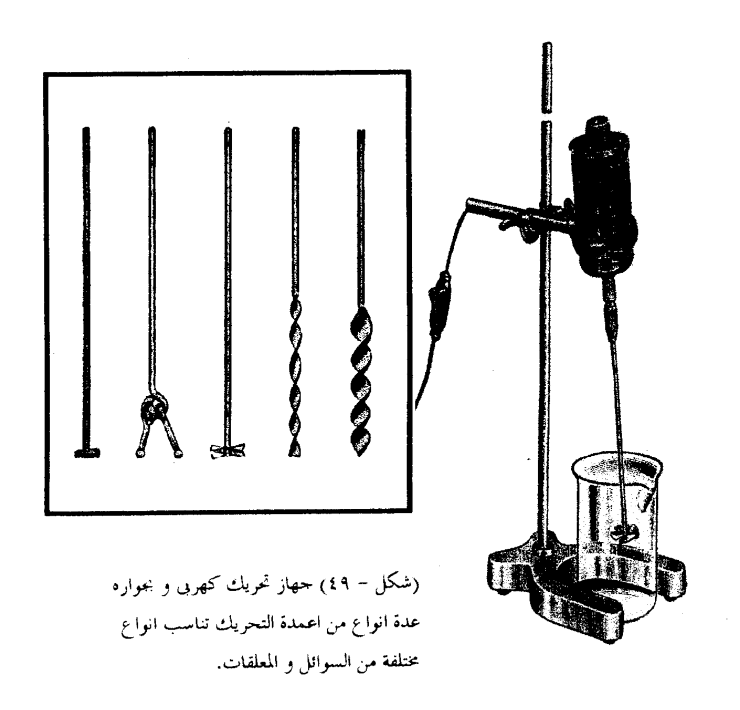
(٢) فى العينات الكبيرة التى يصعب رجها

(٣) فى العينات التى تتفاصل بسرعة أو تحتوى على مخاليط متباينة الكثافة .

وتتم عملية التحريك بالقضب الزجاجى أو بأستخدام مقلبات دوارة شكـل (٤٨ و ٤٩)



(شكل - ٤٩) عدة مقلبات مركبة على حامل واحد لتقليب اكثر من كأس فى وقت واحد

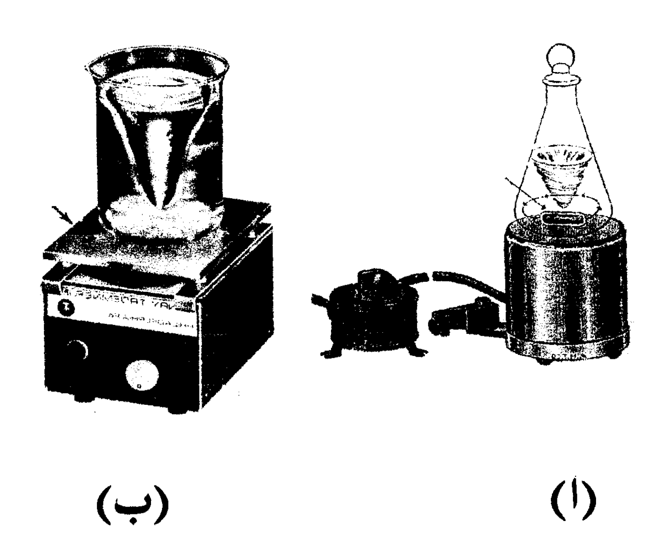


(شكل - ٤٩) جهاز تحريك كهربى و بجواره عدة انواع من اعمدة التحريك تناسب انواع مختلفة من السوائل و المعلقات.

٧٣ ـ التدوير (التحريك الدائرى المستمر " عمل دوامة" Swirling

قد نلجأ الى اجزاء عملية التحريك اثناء غلق الوعاء المحتوى على السائل أو المحلول المعلق وفى هذه الحالة يصعب استخدام المقلبات السابقة الذكر لذلك نلجأ الى عمل دوامة مستمرة فى السائل أو المحلول بوضع قطعة من الحديد المغلق بالزجاج أو البلاستيك فى قاع الوعاء ثم اغلاقة ووضعة على جهاز عمل الدوامة (swirler) لاذى يحتوى على مغناطيس كهربى يدور بسرعة فيحرك

بقوة قطعة الحديد الموجودة فى الوعاء فتـدور محدثـة دوامـة دائـرة مسـتمرة فـى المحلول شكـــــــــــــل ٥٠



(ب) (أ)

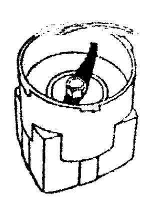
(شكل – ٥٠) اجهزة عمل الدوامة أ – بدون تسخين . ب – مع التسخين

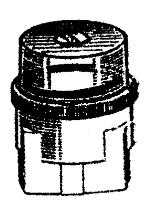
ثانيا : المواد الصلبة

٧٤ـ الخلط Mixing

وهـى عمليـة تـؤدى دور التحريـك والـرج ولكـن فـى المســاحيق ، وتتـم باستخدام قضيب زجاجى . أو معلقة من معدن لا يصدا ، ويحذر اتمام عملية

الخلط فى الساحيق برج الزجاجة أو البرطمان المحتوى على مسحوق العينة مثلما نفعل بالسوائل ، لان ذلك لا يؤدى الى تجانس المسحوق بل على العكس يساعد على تفاصله حسب كثافته وشكل حبيباته .



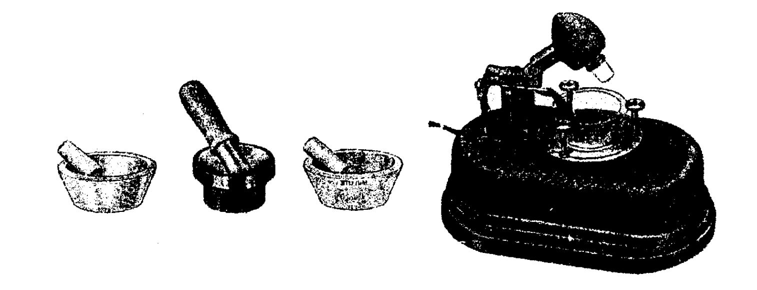


(شكل - ٥١) اداة خلط تعمل على موتور الخلاط

وقد تتم عملية التقليب والخلط تلقائيا عند عملية الطحن أو الهرس أو السحن ولكن يجب ملاحظة اعادة عملية الخلط الجيد اذا استخدمت عملية نخل للعينة الطحن أو اذا طحن العينة أو هرسها أو سحقها أو سحنها على عدة مراحل على اجزاء .

٧٥ـ التفتيت (الرض) Grinding

وهى عملية تتم على المواد الهشة نسبيا والتى تتحول الى مادة ناعمة شبه متجانسة بمجرد الضغط عليها أو الدق فوقها ، ويتم ذلك بطرق وكيفيات مختلفة ابتداء بالتفتيت بين الاصابع وانتهاء باستخدام آلات تفتيت تسمى مفتتات (Grinders) شكل ٥٢



(شكل – ٥٢) اوعية للتفتيت والخلط يدوية و آلية

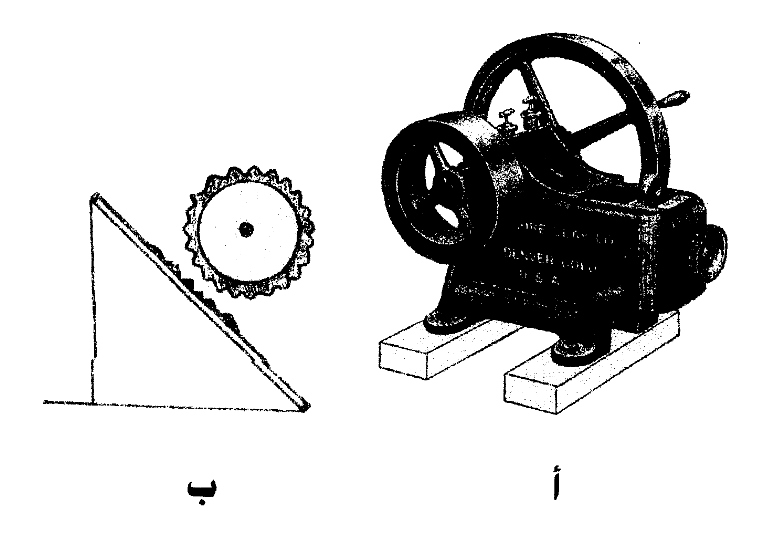
وقد تتم عملية التفتيت بضرب المادة المراد تفتيتها باسلحة حادة من الفولاذ داخل وعاء زجاجى عالى التحمل وبذلك يمكن تفتيت المواد الهشة والصلدة على السواء ، ومن امثلة ذلك طواحين العينات التى تعمل بالضربات الحادة التى تركب على محركات دوارة مثل طاحونة الملح وطاحونة البن والفلفل المنزلية وغيرها و هى ذاتها التى تستخدم فى عملية الخلط(شكل ٥١)

٧٦ـ الجرش Mashing

وغالبا ما تتم على الحبوب والبذور وامثالها ، حيث يتم تكسيرها بواسطة آلات جرش تشبة الطواحين شكل (٥٣) .

وقد نستخدم نفس الطواحين للجرش مع وضع المناخل الواسعة ، وتختلف هذه العملية عن طحن بان الناتج فيها يكون ذى حبيبات كبيرة نسبيا ومتماثلة الى حد ما ، فى حين يكون فى الطحن ناعما ، كما تختلف هذه العملية عن التفتيت حيث تتم على الحبوب والبذور وامثالها على وجه التحديد والتفتيت يتم فى المواد الاخرى التى غالبا ما تكون متجانسة فى مكونات الكتل

المراد تفتيتها مثل قطع الطمى وقوالب السكر وقطع ملح الطعام ، فى حين تكون الحبوب والبذور ذات تكوين غير متجانس .



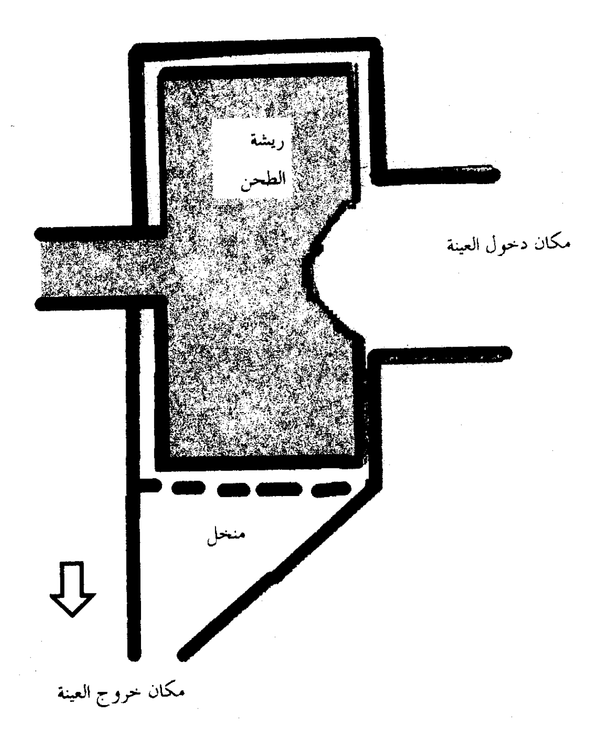
ب   أ

(شكل - ٥٣) آلة جرش أ - الشكل العام   ب - شكل تخطيطى يوضح عملها

٧٧ـ الطحن Milling

ويتم على المواد الصلبة وهو عملية تفتيت الحبيبات الى اقطار دقيقة يمكن التحكم فى اقطارها بامرارها من خلال منخل ذو فتحات معلومة ، ويعـاد طحـن أو سحق المتبقى فوق المنخل وإعادة نخلة وهكذا حتى يتم تجانس العينة كلها ثم تخلط بعد ذلك جيدا . شكل ٥٤ .

ويستخدم للطحن آلات كهربية أو يدوية تسمى طواحـــــــين معمـل (Laboratory mills) تقوم بعمليتى الطحن والنخل ويعطـى المسـحوق بالنعومة المطلوبة مباشرا .

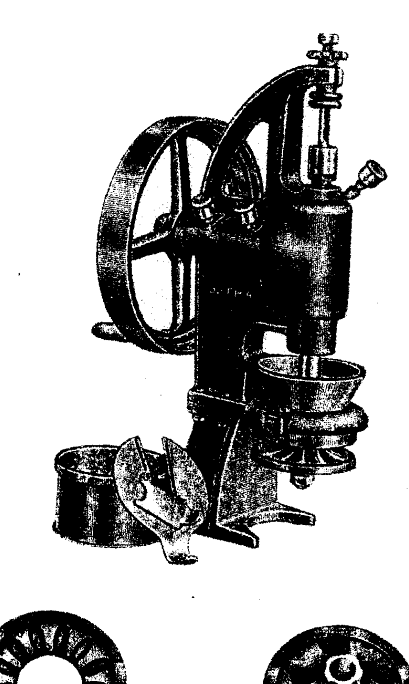


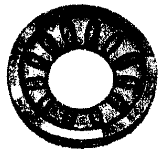
(شكل - ٥٤) رسم تخطيطى لتركيب و عمل الطاحونة

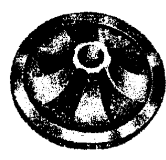
٧٨ـ التنعيم Pulverizing

قد يلـزم الامـر الحصـول علـى عينـات ناعمـة جـدا (Very fine powder) وذلك اذا كانت العينات التى تؤخذ منها صغيرة للغاية ، كما فى

التحليلات فائقة الدقة التى يكتفى فيها ببضع ملليجرامات ، وتوجد لذلك طواحين خاصة يمكن ان تدخل فيها المواد الناتجة من الطرق الثلاثة السابقة ، اى بعد تفتيتها أو جرشها أو طحنها ، لتخرج منها على درجة عالية من النعومة شكل ٥٥







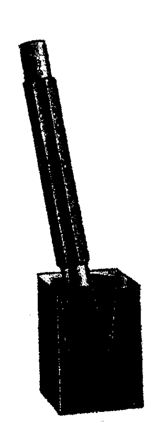
(شكل – ٥٥) طاحونة للتنعيم و معها الجزء الذي يتم فيه تنعيم العينة

٧٩ـ السحق Disintergrating

وهى عملية تجرى على المواد الصلبة سواء الخالية من الالياف أو متوسطة الألياف وهى عملية تشبه الى حد كبير طريقة التفتيت فى الغرض المطلوب منـها الا انها تختلف عنها فى طبيعة المادة المراد تجنيسها ومـن ثـم الاداه المسـتخدمة فى ذلك .

ففى حين تتم عملية التفتيت على المواد المحتويـة علـى اليـاف قليلـة أو الخالية من الالياف فإن عملية السحق تتم على المـواد الخاليـة مـن الاليـاف أو القليلة جدا ، وكما أن عملية التفتيت لا تتم الا على مواد جافـة تمامـا أو قليلـة جدا فى محتواها من الرطوبة أو الزيت فان عملية السحق تتم علـى المـواد حتـى التـى تحتـوى علـى نسـبة قليلـة أو متوسـطة مـن الرطوبـة أو الزيـت ويتـم السحق بـالدق أو الدهـك بذراع ذو نهايـة مكـورة داخـل وعـاء مـن الخـزف أو المعـدن يسـمى هـارون Mortarsشكل (٥٦)

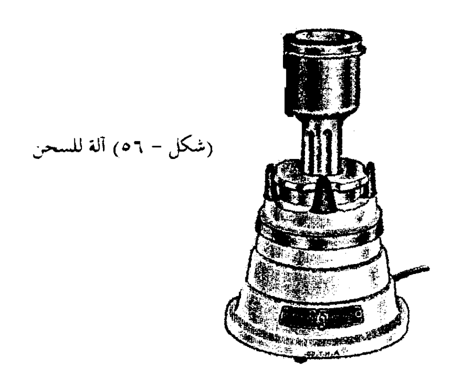
كما يتم ايضـا باسـتخدام آلات كهربية تعمل بنفس الفكرة



(شكل – ٥٦) هون للتنعيم

٨٠ـ السحن Pounding

عملية السحن تشبة عمليتى التفتيت والسحق فـى وجـوه وتختلـف عنـها فى الاخرى فتشبه التفتيت فى كونهما يتمان على المـواد التـى لا تحتـوى علـى الياف ولا تحتوى الا على نسبة منخفضة من الرطوبة أو الزيت ويختلفان فى ان التفتيت يتم بالدق و السحن يتم بالضغط مع الدوران ويجرى السحق فى الهاوون ولكن يجرى السحن فى المســاحن (Pounders) وتختلـف المسـحن عـن الهاون فى ان قاعدته مساوية أو اكبر من مســاحة الفوهـة فـى حـين ان الهـاون العكس يكون ضيقا عند قاعدته واسعا عند فوهته ، شكـــــــل ٥٧

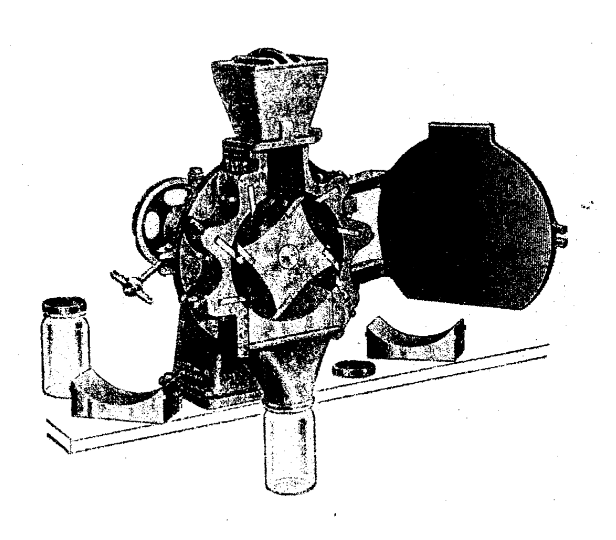


(شكل - ٥٦) آلة للسحن

٨١ـ التخريط (التفريط) Chopping

وهى عملية تتـم علـى المـواد عاليـة الأليـاف حتـى -١٠٠٪ أليـاف مثـل الصوف والشعر والريش والقطن ، والورق وغيرها ، على ان يتـم تجفيفـها تمامـا

ويتم التخريط بآلات وطواحين خاصة شكل (٥٨) تعمل على قرط الألياف بين فكين حادين مثل عملية القص وبدوران الجزء المتحرك فى الطاحونة بين فكوك حادة أربعة تتم عمليات قص سريعة للألياف التى تقع بينها فى كل مرة وعندما يتم التخريط الى الأجزاء الدقيقة الناعمة يخرج من خلال مناخل يمكن وضعها على درجة النعومة المطلوبة .



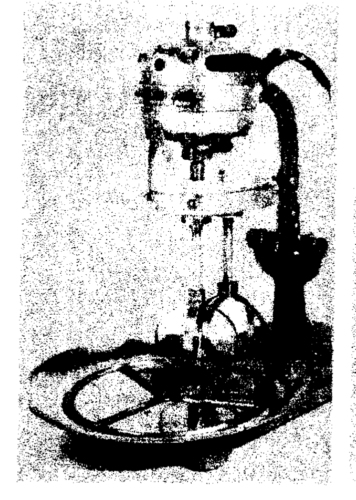
(شكل - ٥٨) آلة للتخريط و تنعيم الألياف

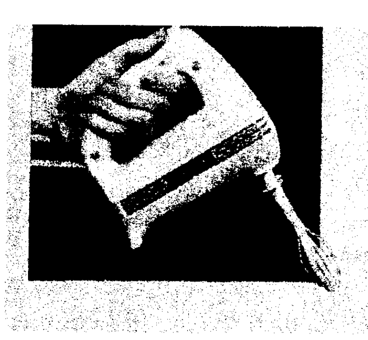
ثالثا : المواد الطرية وشبة الصلبة

٨٢- الخفق Whisking

ويتم بتحريك السائل الغليظ مع رفع أداة التحريك و أعادتها مع ضرب السائل بها فى كل مرة ، وتجرى على السوائل التى تحتوى على جزء خفيف

وآخر ثقيل القوام (غليظ) أو بعضها ذات لزوجة منخفضة وأخرى ذات لزوجة عالية . أو عندما يراد إذابة سائل غليظ القوام فى آخر مائى أو اقل منة قواما . ومن اشهر أمثلة ذلك مكونات البيضة إذا فرغت فى أثناء واريد خلطها وتجنسها تجرى عليها هذه العملية شكل (٥٩).





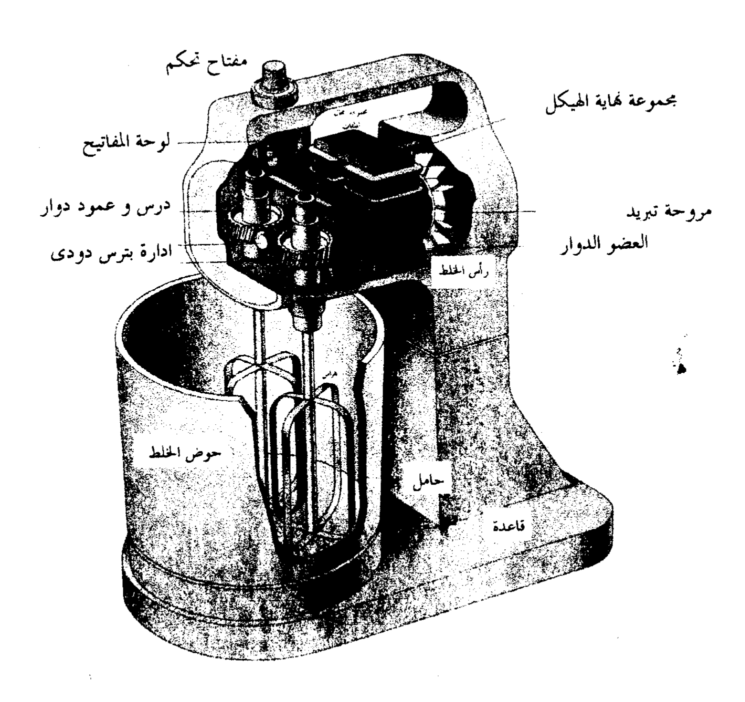
(شكل - ٥٩) آلتان للخفق
اليمين : مضرب للبيض
اليسار : آلة خفق للعينات ثقيلة القوام

٨٣ـ الرب Folding

وتجرى على المواد ثقيلة القوام إذا أريد مزجها أو خلطها وتجنسها ، إذ لا تصلح فيها أساليب تجنيس السوائل الخفيفة والمحاليل مثل :

الرج ، والخض ، وهى عملية تحريك ولكن الجزء الذى يتم التحريك بـه يكون عريضا أو شبكيا ومن أمثلة هذه المـواد التى يتم فيـها الـرب : المـولاس والطحينة والعسل الأسود والعسل الأبيض والمربات والقشدة والزبد وغيرها .

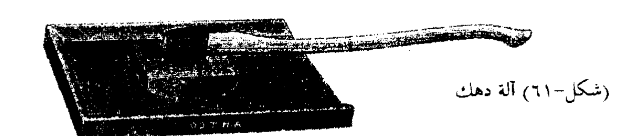
ويتم الرب اليدوى بقضيب ذو طول مناسـب يتـم تدويـره ، داخـل الإنـاء فىحركة دائرية مع محيط الإناء يتخللها حركات خاطفة فى اتجاه أقطار الإنـاء المختلفة ، وقد يتم التحريك فى شكل حرف(8) وقد يسـتخدم لذلـك آلات رب بمقلبات بسيطة أو مركبة شكل ٦٠



(شكل - ٦٠) آلة الرب التى تستخدم لرب العينات الثقيلة القوام كبيرة الحجم

٨٤ـ الدهك أو الهصر Crushing

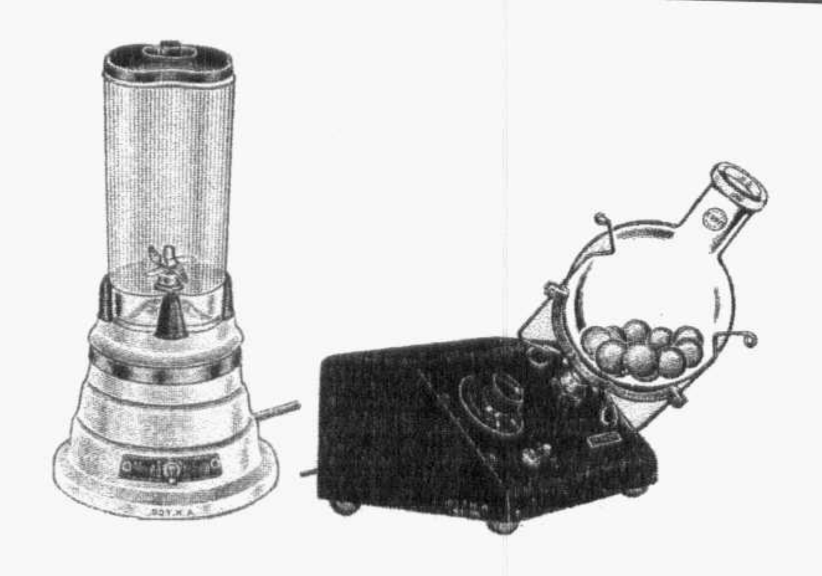
ويتم بواسطة عملية الدهك أو الهصر تجنيس العينات الرطبة سهلة التفتيت مثل : ثمار الفاكهة كالمشمش والخوخ والجوافة وكذلك الأنسجة الحيوانية مثل الكبد والغدد وامثالها وتتم هذه العملية بالضغط مع السحل فوق مستوى ناعم أو خشن شكل ٦١ ، كما تتم بواسطة آلات كهربية ، ويمكن استخدام الخلاط الكهربى لهذه العملية مع تركيب ريش خاصة داخل أثناء الخلط .



(شكل-٦١) آلة دهك

٨٥ـ الفقش أو الشدخ Smashing

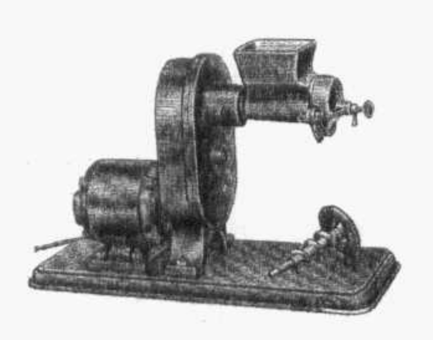
غالبا ما تتم هذه العملية لفرقعة الخلايا والبكتريا والكائنات الدقيقة بهدف إفراغ محتواها ليسهل تجنيسها أو فصل بعض المكونات عن الأخرى . ويتم ذلك بجهاز خاص يحتوى على دورق كروى زجاجى عالى التحمل بداخلة كرات من الجرانيت أو الرخام أو الصلب الذى لا يصدا ، وتوضع العينة المحتوية على الماء مع المادة المراد فقشها وعند تشغيل الجهاز يحرك الدورق ومحتوياته حركة دائرية فتتحرك الكرات بسرعة وتصطدم بعضها ببعض وتصطدم بجدار الدورق وتحدث عملية الفقس أو الشدخ للخلايا التى تقع بين الكرة والأخرى أو بين الكرة وجدار الدورق(شكل ٦٢) .



(شكل– ٦٢) جهاز فقش بكتريولوجى (شكل –٦٣) خلاط للولفو الخنج

٨٦ ـ الولف أو الخنج Blending

ويتم فيها أحداث تجانس للمواد الصلبة المنتشرة أو الموضوعة فى سائل أو المواد السائلة ثقيلة القوام أو المعلقات وذلك عندما تكون المادة الصلبة المنتشرة غير متجانسة أو يراد تجزئتها الى أجزاء صغيرة ، ويحتوى الجهاز المستخدم (الخلاط Blender) على مجموعة من السكاكين المثبتة فى الجزء الدوار فى اتجاهات وزوايا ومناسيب مختلفة وعند دورانها بسرعة تصطدم بالمادة المنتشرة فى السائل بقوة فتقطعها وتقذف بها الى جدران الوعاء بقوة الطرد المركزى فتحملها دوامة السائل الناتجة عن الدوران الى اعلى ويرسب غيرها فيقطع على السكاكين وهكذا ، (شكل ٦٣).



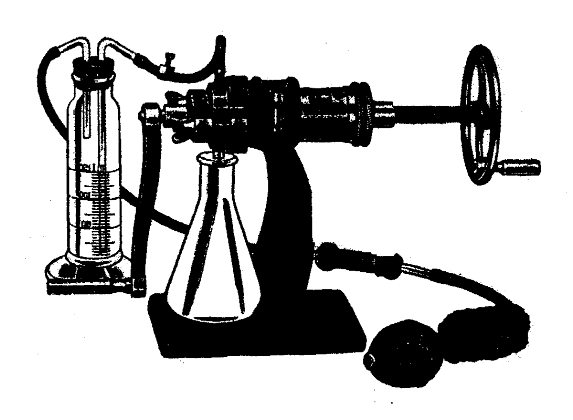

(شكل – ٦٤) مفارم يدوية و كهربية

٨٧ـ الفرم Mincing

وهى عملية تتم بواسطة تقطيع وتجنيس المواد الطرية المحتوية على نسبة قليلة من الألياف أو ذات المطاطية البسيطة ، واصدق مثال للمواد التى يجرى عليها الفرم هى اللحم ، وتتكون الآلة المستخدمة فى ذلك (المفرمة Mincer) شكل ٦٤ من حلزون يتحرك أفقيا فيدفع العينة ويضغطها فى غرفة التقطيع حيث تنحصر العينة بين الضغط الواقع عليها من الخلف بواسطة الحلزون والسطح الأمامى المثقب الذى لا يمكن ان تخرج منه على حالتها وتدور داخل هذه الغرفة سكاكين حادة تمثل قطرين متعامدين مثبتين عند المركز مع محور الحلزون فتقطع العينة عدة مرات حتى تصبح من النعومة بحيث تمر من الثقوب الأمامية فتخرج بتأثير الضغط وتحل محلها كمية أخرى من العينة فى غرفة التقطيع ليتم عليها نفس العمل السابق ، ويمكن التحكم فى درجة نعومة وتجانس العينة المتحصل عليها بتغيير القرص المثقب الأمامى بآخر يحتوى على ثقوب اكبر أو اصغر قطرا حسب الحاجة .

٨٨ ـ الهرك (المهك) Homogenizing

وهى عملية يتم فيها هرك المادة المراد تجنيسها بين سطح وعاء معدنى خشن توضع فيه العينة وبين جسم متحرك سريع الحركة داخل وعاء مغلق محكم الغلق ويتم بهذه العملية تجنيس المواد الطرية لتصبح معلق دقيق الأجزاء فى الماء أو أى سائل أخر ، ويتم بها عمل المستخلصات الحيوية من الأنسجة الحيوانية أو النباتية ، إذ يتم تقطيع وتفتيت العينة الطرية الغضة (قطعة كبد ، ثمرة ، قطعة لحم ، غدة ....الخ) لتصبح معلق دقيق فى سائل ، (شكل ٦٥ و ٦٦)



(شكل – ٦٥) آلة لهرك و مهك الأنسجة الحية



(شكل -٦٦) آلة اخرى يدوية لهرك العينات

٨٩ ـ الفرك (العرك أو المرخ) Rubbing

وتجرى هذه العملية بـهدف تجنيـس أو توزيـع سـائل قليـل علـى عينـة مطحونة على شكل مسحوق حيث تتم بأمرار كتل العينة المبللة بين راحتى اليـد والأصابع لتفتيت التكورات من ناحية ومسح السـائل علـى سـطح المسحوق مـن ناحية أخرى ، وتجرى باليد على ان تسـتمر عمليـة المـرخ والفرك براحـة اليـد والأصابع حتى تمام التجانس وتوزيع البلل (السائل) سواء كـان مـادة زيتيـة أو مائية أو محلول أو غيره على المسحوق الجاف .

٩٠ ـ الهرس Bruising

وهى تشبه عملية الدهك إلا أنها تتم على المـواد الخالية مـن الأليـاف ، وتشبه عملية التفتيت لكنها تتم على المواد الرطبة الغضة الطريـة مثـل البطـاطس

المسلوقة والجبن والبيض المسلوق وغيرها ، وتتم باليد أو الأصابع أو بذراع ذات نهاية كروية داخل هاوون أو مسحن ، وقد تتم بالملعقة أو الشوكة أو أداة تشبهها .

٩١ـ العجن Kneading

وهى عملية معروفة يتم فيها خلط السوائل بالمواد الصلبة المسحوقة التى لا تذوب فيه وبحيث يكون الناتج ليس معلقا ولا مربى وانما اسمك منهما ولكن اكثر رطوبة من مجرد البلل الذى يتم بالفرك ، لذلك يمكن تقسيم تخلل (أو خلط)المواد الصلبة فى السوائل لقسمين :أما ان تذوب المواد الصلبة فى السائل وفى هذه الحالة تسمى العملية (إذابة) ويسمى المخلوط (محلول) وهو إما خفيف مائى Watery أو اثقل زيتى oily أو اثقل جيلاتينى (جيلى) Jelyأو اثقل صمغى Sticky واما ان المواد الصلبة لا تذوب فى السائل وفى هذه الحالة يسمى المخلوط (معلقا) فإذا كان خفيفا سمى لبنيا Milky ، وإذا زاد قوامه صار طحينيا Dregy فإذا زاد أصبح رائبا Jammy فإن زاد صار عجينا Kneady فإذا زاد صار هو ذاته المادة الصلبة مبللة أو مندأة بالسائل .

الفصل الثالث

الموازين وعملية الوزن

الموضــــوع الأول : فكرة الموازين

الموضوع الثاني : الميزان الحساس المعتاد

الموضوع الثالث : عملية الوزن

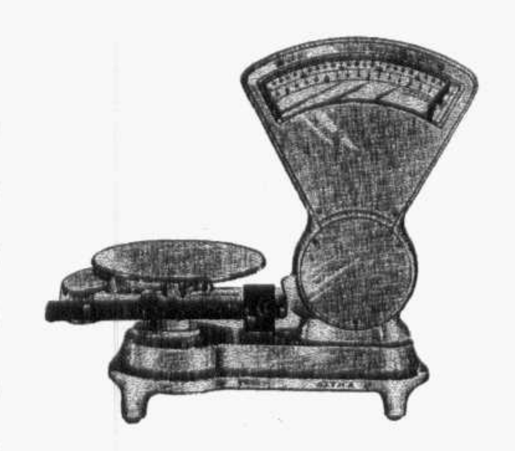
الموضوع الرابع : معايرة الموازين و السنج

الموضوع الأول

فكرة الموازين و أنواعها

٩٢ ـ انواع الموازين

الموازين المستخدمة فى معامل التحليل على ثلاثة أقسام هى :


(شكل ٦٧) ميزان عادى بكفة واحدة

الموازين العادية : وهى قليلة الدقة وتستخدم لعمليات الوزن غير المستخدمة للتحليل أو لوزن العينات الكبيرة أو لوزن المواد غير النقية جدا المستخدمة فى عمل محاليل تقريبية مثل ايدروكسيد الصوديوم و البوتاسيوم وغيرها أو المحاليل المشبعة . (شكل ٦٧) وتكون حساسية هذه الموازين ما بين ١,. جرام وجرام واحد .

الموازين الحساسة : وهى الموازين التى تسمى التحليلية والتى يشيع استخدامها فى معامل التحليل وتتراوح حساسيتها ما بين ٠,٠٠١ و ٠,٠٠٠١ جرام وتستخدم لوزن العينات عند تحليلها ووزن المواد الكاشفة المستخدمة فى عمل المحاليل القياسية

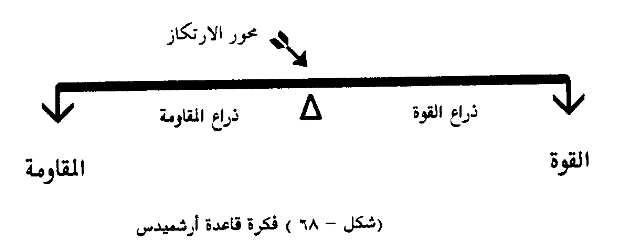
الموازين فائقة الحساسية : وهى موازين قليلة الانتشار فى المعامل العادية وتستخدم فى حالات خاصة وتصل حساسيتها الى خمسة أو ستة أرقام عشرية أو اكثر من أجزاء الجرام . والأقسام الثلاثة من الموازين تعتمد فى تقدير الوزن على اكثر من نظرية فيزيقية نلخص بعضها فيما يلى :

٩٣ـ قاعدة أرشميدس

وقاعدة أرشميدس تتلخص فى انه إذا أثرت قوتان (قوة ومقاومة) على ذراع صلب (رافعة) يرتكز على نقطة (محور ارتكاز) يقع بين نقطتى تأثير القوتين أو خارجهما على نفس الخط ، فإنه عند اتزان الرافعة أفقيا تكون :

القوة ×ذراعها = المقاومة × ذراعها

حيث ان ذراع القوة هو المسافة بين نقطة تأثير القوة ومحور الارتكاز ، وذراع المقاومة هو المسافة بين نقطة تأثير المقاومة ومحور الارتكاز شكل (٦٨)



(شكل – ٦٨) فكرة قاعدة أرشميدس

وتختلف الموازين باختلاف الطريقة التى تطبق بها قاعدة أرشميدس ويمكن وضع الموازين الحساسة التى تطبق فيها فكرة قاعدة أرشميدس فى الوزن فى الأقسام التالية :

٩٤ -اولا- موازين ثابتة الذراعين

وفى هذه الموازين يكون ذراع القوة مساويا لذراع المقاومة وتكون نقطة تأثير القوة التى تعلق عليها السنجة أو كفتها ونقطة تأثير المقاومة التى يعلق عليها الجسم المراد وزنه أو كفته وكذلك محور الارتكاز على مسافات ثابتة في قب الميزان وتتم المعايرة (عملية الوزن) بوضع الجسم المراد وزنه معلقا عند نقطة المقاومة وتغير السنج المعلقة عند نقطة القوة حتى يتزن قب الميزان أفقيا ويكون وزن الجسم مساويا لمجموع أوزان السنج المثلة للقوة .

وهذه النوعية من الموازين هى اكثر الموازين شيوعا للأوزان الدقيقة ويمكن تقسيمها الى نوعين

الموازين ذات الكفتين

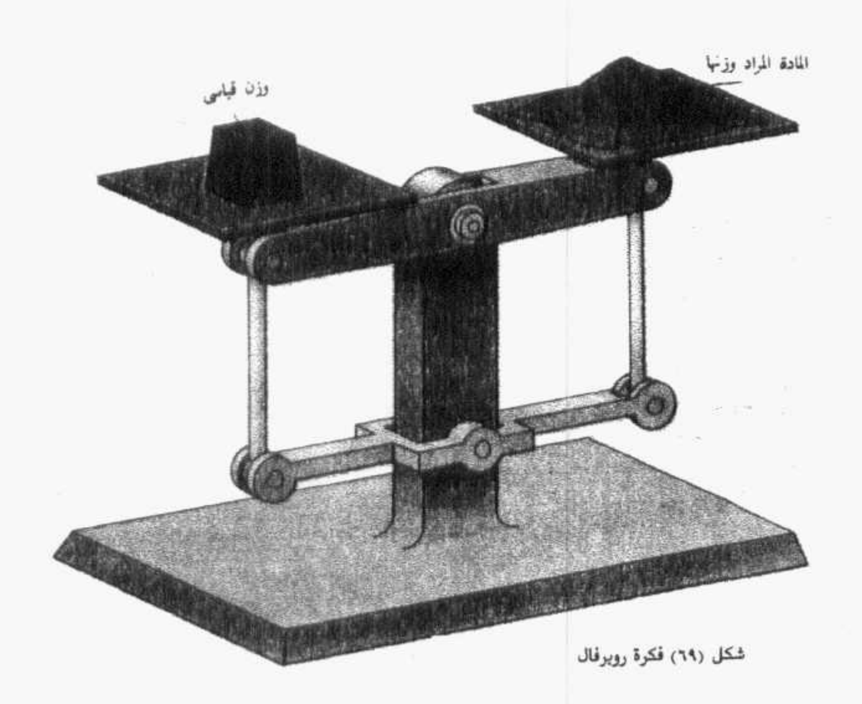
وفيها تعلق كفة عند نقطة تأثير القوة وأخرى عند نقطة تأثير المقاومة على مسافات متساوية من محور الارتكاز وتوضع السنج فى أحدهما والأجسام المراد وزنها فى الأخرى وتستخدم فى المعايرة مجموعة من السنج متدرجة الوزن تضم الجرام ومضاعفاته وأجزاءه وسوف نشرح ذلك بالتفضيل فى الموضوع الثانى .

ويوجد من هذا النوع نظامان النظام العادى ويستخدم فى المعامل وخاصة المعامل المعدة لتعليم وتدريب الطلاب وهو النوع المشهور الذى سوف نشرحه تفصيلا .

ونظام روبرفال : وهذا النظام صمم لتلافى الخطأ الذى يحدث عندما يراد وزن جسم غير منتظم لأن نظام الميزان العادى يشترط ان يكون مركز ثقل السنجة والجسم المراد وزنه عند منتصف كل كفة وفى حالة وضعه فى أحد جوانب الكفة أو عندما يكون الجسم غير منتظم فيكون مركز ثقله فى أحد جوانبه وبالتالى تميل الكفة الى ناحية

مركز الثقل وبالتالى لا تكون نقطة التعليق رأسه على سن المنشور فى القب فيكون الـوزن خاطئا .

وفى نظام روبرفال كما هو موضح فى الشكل (٦٩) يتصل القب بساق موازيـة له عند نقطى القوة والمقاومة بحيث يعمل على تثبيت وضـع أفقيـة الكفتـين مـهما كـان موضع الأوزان عليهما .

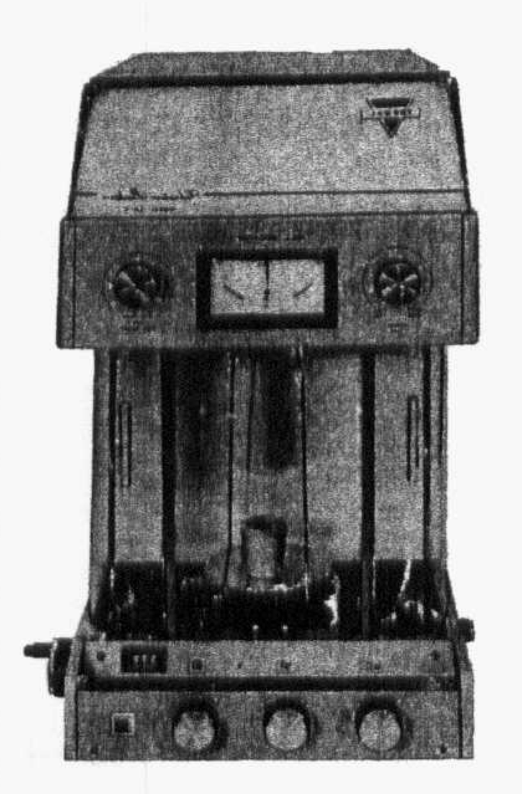


شكل (٦٩) فكرة روبرفال

الموازين ذات الكفة الواحدة

وهى موازين صممت لسهولة الوزن عليها وتقليل وقت ومجهود القائم على الوزن وتلافى الكثير من الأخطاء بأن أبقيت كفة الوزن التى يوضع عليها الجسـم المـراد وزنـه فى حين أخفيت الكفة الأخرى داخل صندوق الميزان شكل (٧٠) بحيث يتم تغيير

السنج فيها بطريقة ميكانيكية من خارج صندوق الميزان ويوجد منها ثلاثة انواع تختلف فى طريقة وضع السنج على النحو التالى :

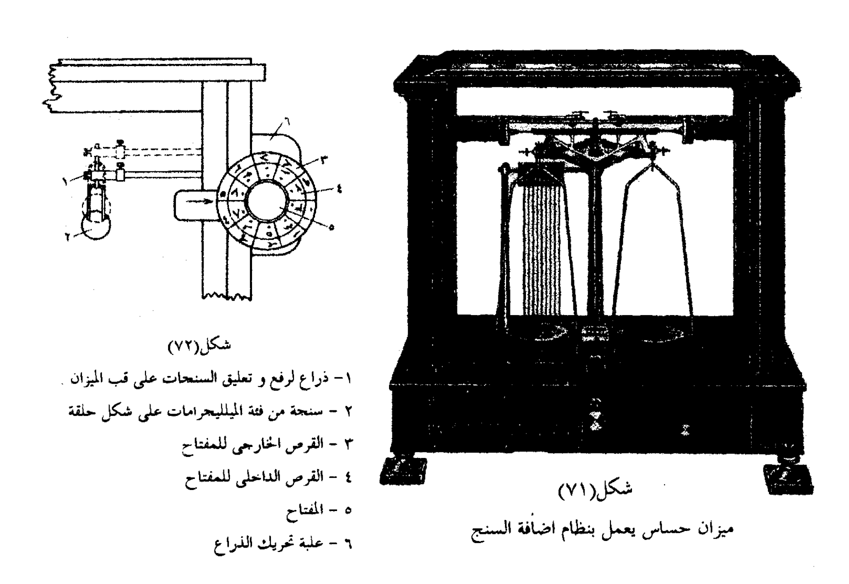


شكل(٧٠) ميزان كهربى بكفة واحدة

١- **إضافة السنج** : وفيها تضاف السنج المعلقة فى حوامل متصلة بذراع يمكن التحكم فيها من الخارج بأن ترتكز على ذراع الميزان عندما يكون مؤشر الرافعة على مبين بوزن هذه السنجة فإذا أدير محرك الرافعة بحيث كان المؤشر على وزنة أخرى ترفع هذه السنجة وتضاف السنجة الأخرى ذات الوزن المشار إليه وهكذا شكل (٧١) .

٢- **رفع السنج** : وفى هذه الموازين توجد كفة واحدة عليها مجموعة من السنج محملة على الذراع مع الكفة المعلقة بحيث يعادل وزن هذه السنج ووزن الكفة ثقلا من الجانب الآخر وفى حالة وضع جسم فى الكفة يختل التوازن بزيادة وزن هذا الجسم عن الثقل ويمكن تحريك رافعة تقوم برفع سنج من تلك المعلقة مع الكفة ويتزن الميزان عندما ترفع أوزان مساوية لوزن الجسم الموضوع فى الكفة ويقرأ المؤشر وزن هذه السنج المرفوعة شكل(٧٢).

٣- الموازين ذات السلسلة : وفى هذه الموازين توجد كفة أمامية لوضع الأجسام المراد وزنها ويقابلها داخل صندوق الميزان متكأ يعادل وزن الكفة فارغة معلق عليه سلسلة



شكل(٧١)

ميزان حساس يعمل بنظام اضافة السنج

شكل(٧٢)

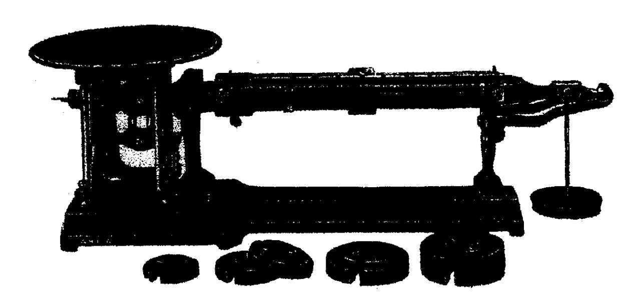
١- ذراع لرفع و تعليق السنجات على قب الميزان .
٢ - سنجة من فئة المللیجرامات على شكل حلقة
٣ - القرص الخارجى للمفتاح
٤ - القرص الداخلى للمفتاح
٥ - المفتاح
٦ - علبة تحريك الذراع

ذات حلقات معلومة الوزن فإذا وضع جسم فى الكفة زاد وزنها ويعادل الوزن بتحريك رافعة متصلة ببكرة ملفوف عليها السلسلة فتتدلى بحيث تستقر بعض الحلقات على المتكأ وهكذا مع استمرار دوران البكرة يزداد عدد الحلقات المستقرة على المتكأ حتى يتعادل وزنها مع وزن الجسم .

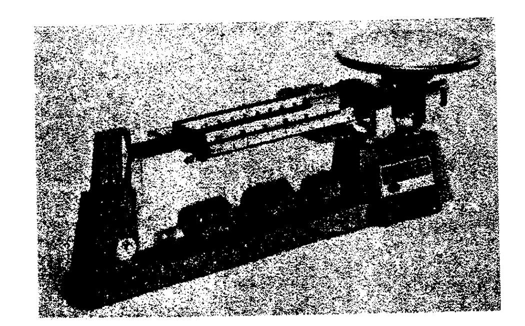
٩٥ - ثانيا - موازين متغيرة الذراع" ذات السنجة المنزلقة "

وهى انواع حساسة من الموازين " القبان " حيث يتم التعرف على الوزن لجسم موضوع فى كفة معلقة أو مثبته على بعد ثابت من محور الارتكاز ليس عن طريق تغيير وزن السنجة ولكن بتغيير نقطة تعليق نفس السنجة على ساق الميزان " ذراع السنجة " وعندما يتزن الميزان يكون وزن الجسم موضحا على تدريج ساق الميزان عند نقطة تعليق السنجة شكل (٧٣).

وفكرة الموازين متغيرة الذراع نادرا ما تكون وحدها أساس عمل الميزان بل تستخدم غالبا مع الموازين متغيرة السنج لزيادة الضبط ، فمثلا في الميزان الحساس العادى يمكن معرفة الوزن للكسر الأول والثانى العشرى من الجرام بتغيير السنج ويمكن معرفة الكسر الثالث والرابع العشرى من الجرام عن طريق ثقل ثابت يسمى (الركاب) يحرك على ساق مدرجة متصلة بقب الميزان ، وقد توجد موازين يتحرك عليها ثقلان أو ثلاثة أثقال مختلفة الوزن على ساقين أو ثلاثة سيقان مدرجة شكل (٧٤).



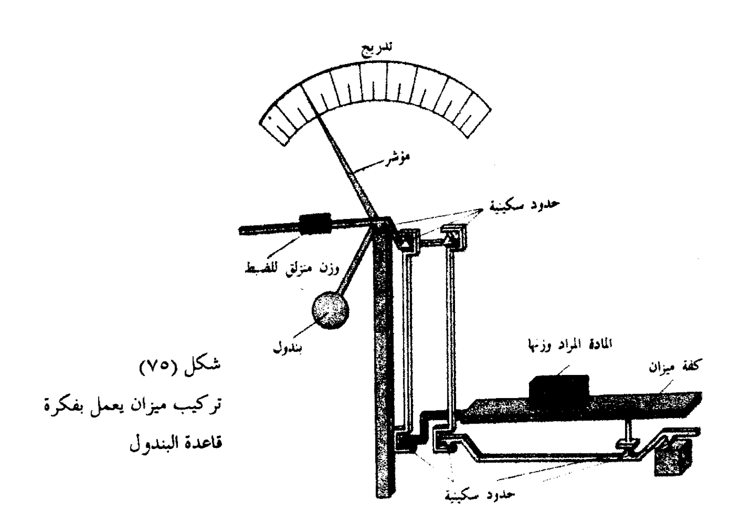
شكل (٧٣) ⇧
ميزان قبان ذو سنجة منزلقة



شكل (٧٤) ميزان ذو سنج متزلقة بثلاثة سيقان

٩٦ ـ قاعدة البندول (ليوناردودافنشى)

وفيها يتم موازنة الثقل المطلوب مع ثقل ثابت مثبت على ذراع مـائل بزاويـة مـا مع ساق العينة الموزونة عند محور الارتكاز شكل (٧٥).



شكل (٧٥) تركيب ميزان يعمل بفكرة قاعدة البندول

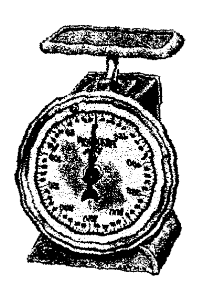
وعند وضع الراحة يكون الثقل الثابت الى اسفل ويكون ذراعه يبعد أفقيـا مسـافة مقدارها صفر عن محور الارتكاز ويوجد تدريج نصف دائرى يتحرك أمـام مؤشـر مثبـت

على ساق الثقل ويكون المؤشر فى هذه الحالة أمام صفر التدريج وعند وضع ثقل فى كفة الميزان يهبط بالكفة الى اسفل فيحرك ساق النقل قطريا فينشا من ذلك بعد أفقـى للثقـل يمثل ساق السنجة ويعطى وزنا مساويا للـوزن المطلـوب عبـارة عـن وزن الثقـل الثـابت مضروبا فى المسافة الأفقية التى تحركها والتى تترجم الى حركة قطرية للمؤشـر ومسـافة على التدريج .

ومن أمثلة هذا النوع من الموازين الميزان العادى ذو الكفة الواحـدة والمؤشـر شكـل (٦٧) صفحة (١٣٥) .

٩٧ ـ قاعدة الزنبرك

وهى تعتمد على العلاقة الخطية بين الاستطالة فى طول الزنبرك مع وزن الحمل المؤثر عليه وتقاس الاستطالة فى طول الزنبرك إما مباشرة وإما بعـد تكبيرهـا بواسـطة جريدة مسننة وترس وتقاس باستخدام مؤشر يتحرك على تدريج دائرى شكل ٧٦ ، ٧٧



شكل(٧٦) ميزان زمبركى
عادى حساسية جرام واحد



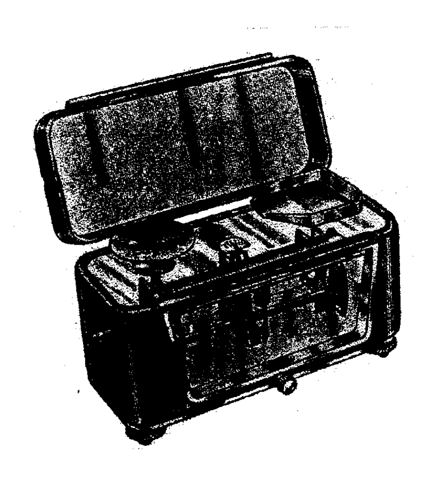
شكل(٧٧) ميزان زمبركى حساس
حساسية ٢ ميلليجرام

٩٨- قاعدة إجهاد اللى أو الزوى Torsion stress

وتعتمد على ان تأثير وزن ما على صفيحة معدنية صلبة يحدث فيها حركة التواء تتناسب مع قوتها ويمكن قياس هذه الحركة ميكانيكيا كما كان يحدث فى الموازين القديمة من هذا النوع فيما يعرف بموازين Torsion balances أو يمكن تحويلها الى إشارة كهربية فى الموازين الكهربية المستخدمة حديثا شكل (٧٨)

٩٩- الموازين الإلكترونية

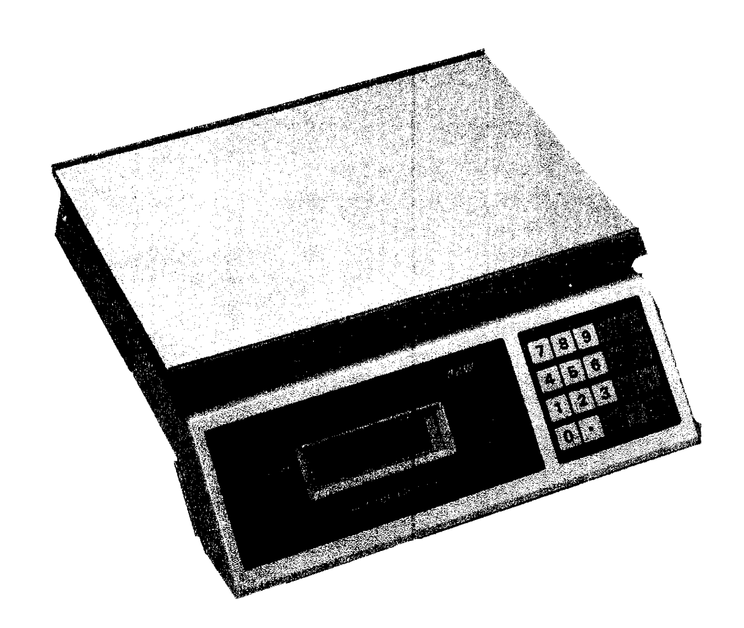
وهذه الموازين تعتمد فى عملها على الانفعال الميكانيكى ، الذي يحدث للمادة عندما تعرض للأحمال ويقاس الانفعال الميكانيكى ، الذي يكون متناسبا (فى قيمته) مع وزن الحمل ، باستخدام مقياس الانفعال ذى المقاومات الكهربية ، ويمكن ،



شكل (٧٨) ميزان تورشن Torsion

بتوصيل عدد من هذه المقاييس بصورة مناسبة مع مصدر كهربائى ، أن نحصل على جهد كهربائى ، يتناسب فى قيمته مع وزن الحمل . وتسمى مثل هذه النبيطة ، باسم " خلية حمل " ويستخدم عدد من هذه الخلايا لدعم منصة الميزان (ذى المنصة) ونحصل منها على إشارات كهربائية ، تناسب مع الحمل المراد وزنه ، ويتم تكبير الإشارات الكهربائية الضعيفة الناتجة من خلية الحمل ، قبل تحويلها الى جهاز القراءة

الرقمى ، وهناك طرق عديدة لتحويل هذه الإشارات الى الشكل الرقمى ، وإحدى هذه الطرق هى تكبير الجهد الكهربى الدال على الوزن ، ثم استخدامه لامرار تيار كهربائى خلال مقاوم كهربائى ثابت القيمة ، ثم موازنة هذا التيار بتيار كهربائى آخر يمكن تغيير شدته بقيم معلومة بواسطة مفاتيح إلكترونية يتم التحكم فى تشغيلها إلكترونيا ، بوساطة جهاز تكبير حساس للصفر ، الذي يمكنه تحديد التحكم المطلوب فى شدة التيار الموازن ، لكى يصل الى حالة الاتزان ، فإن وضع المفاتيح الإلكترونية ، سوف يعطى القيمة الرقمية لوزن الحمل ، وتسمح هذه الطريقة ، بتتبع أية تغيرات تحدث فى وزن الحمل شكل(٧٩).



شكل(٧٩) نوع من الموازين الإلكترونية

١٠٠ـ قاعدة المغناطيسية الكهربية

وتختلف على جميع قواعد الوزن السابقة أنها لا تعتمد على تأثير الـوزن النـاتج عن جاذبية الأرض للكتلة المراد وزنها ولكنها تعتمد على كمية الكتلـة فـى المـادة المـراد وزنها عن طريق مقدار ما تسببه فى تغير تيار إشعاعى يسلط عليها .

١٠١ ـ عرض نتيجة الوزن

وبالنسبة لعرض نتيجة الوزن فهى تختلف باختلاف نوعيـة الموازيـن وغالبـا مـا تكون هناك اكثر من طريقة للعرض فى نفس الميزان ونعرض هذه الطرق فيما يلى .

١- **حساب وزن العينات** : حيث تتم موازنة الجسم المراد وزنه بأعداد وأنـواع السنج وعند تمام الوزن تحسب هذه الأوزان ويكون مجموعها ممثلا لوزن الجسم .

٢- **التدريج** : وأنواعه كثيرة تنتمى من حيث عرضها الى مجموعتين وتنتمى من حيث شكلها الى خمس مجاميع :

إما من حيث العرض فإما ان تعرض كما هى وتكون فى هذه الحالة كبيرة يمكـن قراءتها بالعين كما فى الميزان العادى او الحساس المعتاد واما ان تعـرض ضوئيـا مكـبرة من خلال عدسة مكبرة ومصـدر ضوئى و تعـرف الموازيـن التـى تعـرض النتيجـة بـهذه الطريقة بالموازين الكهربية(شكل ٨٠)

من حيث شكلها فهى :

(١) **مستقيمة** : كما فى الميزان الحساس المعتاد والميزان القبان

(٢) **قوسية** : كما فى الميزان العادى وميزان البيض

(٣) **دائرية** : ويتحرك فيها المؤشر على التدريج فى دائرة كاملة

(٤) **شريطى : حيث يتحرك التدريج من خلال شريط شبه شفاف يتحرك على بكرتين**

(٥) **من خلال تروس متراكبة كفكرة العداد**

شكل (٨٠) أ

العرض الضوئى للتدريج

١- جهاز إضاءة

٢- لوحة التدريج الشفافة

٣- لوحة التدريج مكبرة

٤- مكثف ضوئى

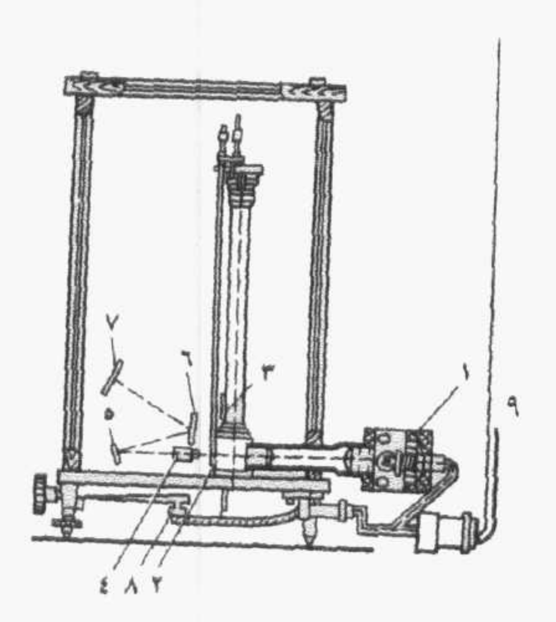
٥- المرآة الأولى

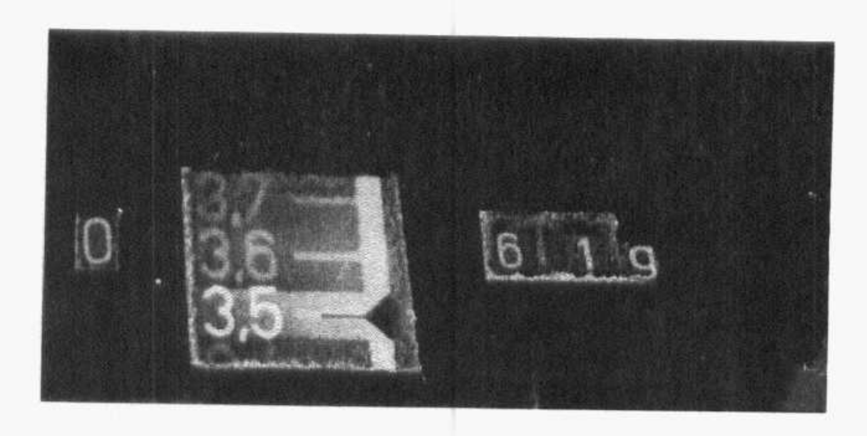
٦ - المرآة الثانية

٧ - شاشة شفافة

٨ - مفتاح كهربى

٩ - مصدر للتيار الكهربى





شكل (٨٠) ب :طريقة عرض الشاشة ضوئيا فى الميزان التحليلى الكهربى الضوئى

٣- قراءة من على الشاشة (عرض رقمى Digital) من استخدام المؤشر الذي يتحرك على مقياس وزن مدرج ، فإن انحراف الزنبرك ، يتسبب فى دوران قرص ذى نظام شفرى ، ليسمح لمصدر ضوئى ، بالتأثير فى كاشفات كهروضوئية ، وذلك حسب النظام الشفوى الموجود على القرص . وتشفر الأوزان ، بحيث تكون لكل وزن محدد شفرة ، ويعطى الشفر إشارات كهربائية ، فى صورة جهود كهربائية ، إما أن تكون موجود ، وأما أن تكون غير موجودة فى خارج دائرة المشفر . وفى العادة ، يكون هناك عشرة أطراف للخرج ، مما يعطى إماكانية الحصول على ١٠٢٤ قيمة للوزن . وباستخدام الدوائر الكهربية المناسبة يمكن ان تستخدم هذه الإشارات الكهربية ، فى تشغيل مبينات رقمية ، توضح قيمة الوزن ، فى صورة أعداد .

دار الهدى للنشر والتوزيع

س . ت/ ١٨٦٨ الخانكة

٥٥ ش . د/ الخمساوى - عرب العيايدة - الخانكة

وفاكس ٤٦٣٣٠٧٥

لجميع خدمات النشر و نقل المعلومات وخدمة البحوث و الرسائل العلمية تحليلها إحصائيا و إعدادها وكتابتها وتجليدها - خدمات الطباعة التجارية -الدار مشتركة فى معظم بنوك المعلومات فى العالم - بالإضافة إلى نشر كافة أنواع الكتب و توزيعها - تتولى الدار توفير كتب التراث و المراجع العلمية بناء على طلبك وحسابك .

الموضوع الثانى

تركيب الميزان الحساس

يتركب الميزان الحساس المعتاد اساسا من الأجزاء التالية كما فى شكل (٨١)

١٠٢ ـ القاعدة

ترتكز على ثلاث مسامير ، منها اثنان محويان لضبط الميزان أفقيا

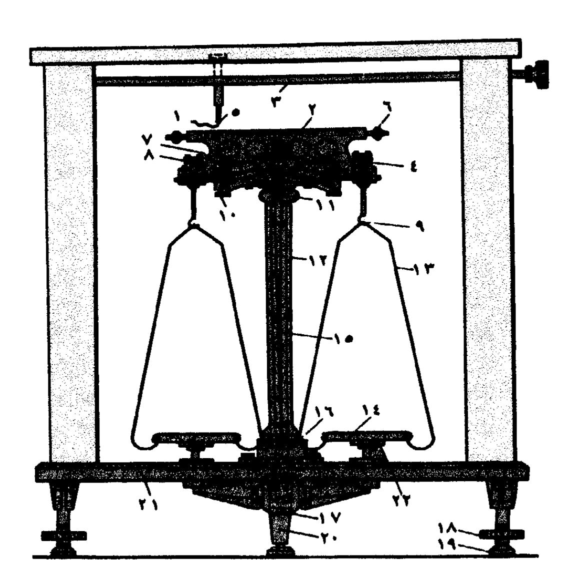
١٠٣ ـ حامل القب

وهو عبارة عن اسطوانة مثبتة بالقاعدة لتحمل القب والكفتين أثناء راحة الميزان ، ومثبت عليها الأجزاء الثابتة مثل حوامل الكفتين وتدريج الاتزان واسطوانتى منع الاهتزازات ، ويوجد به ميزان كحول لمعرفة أفقية الميزان .

١٠٤ ـ قلب الميزان

وهو عمود متحرك داخل اسطوانة حامل القب ، ويرفع ويخفض بواسطة رافعة اسفل الميزان تسمى المكبح ، وعند رفعة يلامس المناشير الثلاثة فى الميزان الوسائد الثلاث وتتحلل الكفتان من حامليهما وتصبحان حرتان و يكون الميزان فى حالة العمل وعند خفض المكبح يستند القب على مكبحه وتتحرر قمم المناشير الثلاثة من وسائدها وتستند الكفتان على حواملها ويكون الميزان فى وضع الراحة شكل(٨٢) .

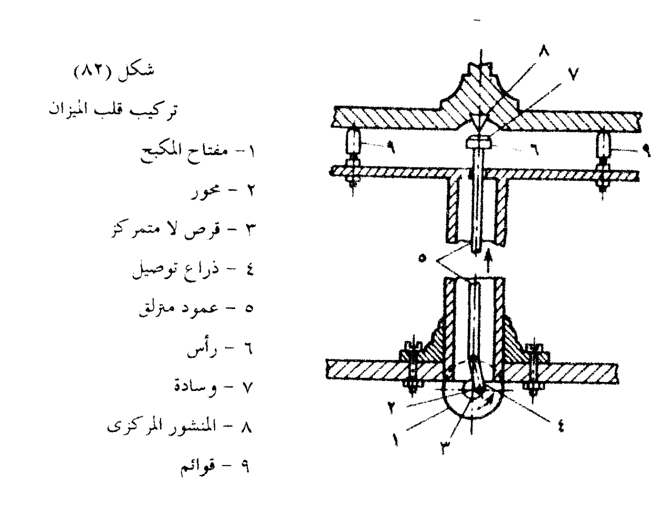
شكل (٨١) تركيب الميزان الحساس المعتاد



١ ـ العاتق ، ٢ ـ موشور الارتكاز المركزى ، ٣ ـ حامل الراكب ، ٤ ـ الموشور الجانبى ، ٥ ـ علاقة (أو خطاف) الراكب ، ٦ ـ صامولة التعيير الأفقية ، ٧ ـ قائمة مكبح العاتق ، ٨ ـ صفيحة الحلقة ، ٩ ـ علاقة الكفة ، ١٠ ـ ذراع مكبح العاتق ، ١١ ـ صامولة التعيير الرأسية ، ١٢ ـ عمود الميزان ، ١٣ ـ قوس الكفة ، ١٤ ـ كفة الميزان ، ١٥ ـ المؤشر ، ١٦ ـ لوحة التدريج ، ١٧ ـ مقبض المكبح ، ١٨ ـ ساق الاستناد الأمامية ، ١٩ ـ مسند الساق ، ٢٠ ـ ساق الاستناد الخلفية ، ٢١ ـ اللوحة الرئيسية ، ٢٢ ـ مسند مكبح الكفة

١٠٥ـ القب (أو العاتق)

وهو عبارة عن صفيحة تشبه المستطيل أو المثلث شكل (٨٣) وتتخللها فجوات صنعت خصيصا لتخفيف كتلة الصفيحة ، ويجب ان تكون المادة التى يصنع منها القب متينة وخفيفة بقدر الإمكان ، ولهذا تصنع من البرونز أو سبيكة من الالومنيوم والماغنيسيوم .



شكل (٨٢)

تركيب قلب الميزان

١- مفتاح المكبح

٢ - محور

٣ - قرص لا متمركز

٤ - ذراع توصيل

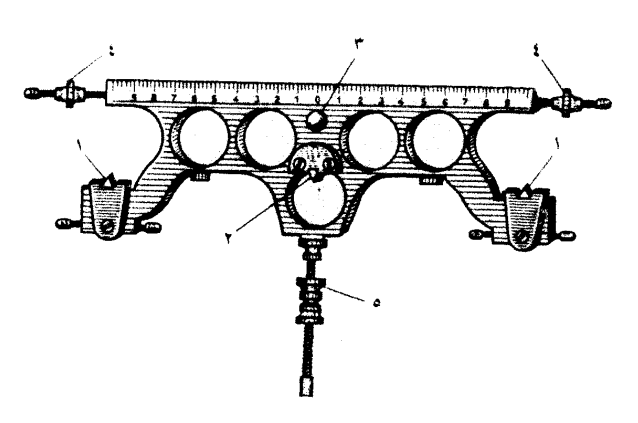
٥ - عمود منزلق

٦ - رأس

٧ - وسادة

٨ - المنشور المركزى

٩ - قوائم

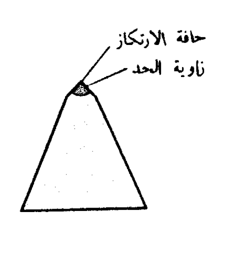


شكل (٨٣) تركيب قب (عاتق) الميزان

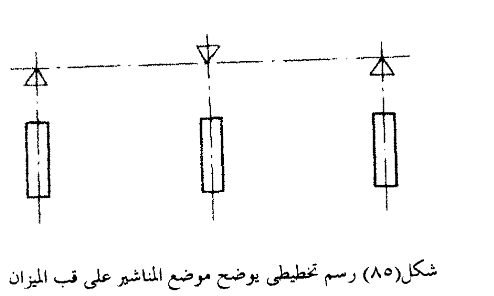
١- منشورا الحمل ٢- منشور الإرتكاز ٣- منظم ارتفاع منشور الارتكاز ٤ -صامولتان التعيير الأفقيتان (المسماران المحويان للضبط) ٥ - صامولة التغيير الرأسية

١٠٦ـ المناشير

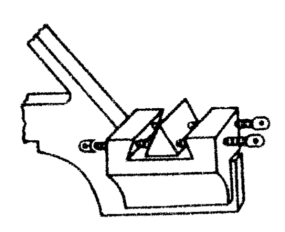
وهى تصنــع مـن مـواد قاسـية جـدا ومصقولـة جـدا حتـى لا تتـأثر بالتـآكل أو الاحتكاك ، وتستعمل لذلك مادة العقيق agate أو العقيـق الأبيـض chalcedony وتكون حافة المنشور حادة وملساء شكل (٨٤) ويوجد ثلاثة مناشـير فـى الميزان تمثـل محاور (نقاط) ارتكاز ثلاث شكل (٨٥) الأوسط قمته الى اسفل ويكون فى منتصف القب والاثنان الباقيان طرفيا وقمتاهما الى اعلى ويكونان على مسـافتين متسـاويتين تمامـا مـن قمة المنشور الاوسط وتثبت المناشير بالقب بواسطة ٤ مسامير قلاووظ شكل (٨٦)



شكل (٨٤)
المنشور


شكل(٨٥) رسم تخطيطى يوضح موضع المناشير على قب الميزان

١٠٧ـ لوحة الركاب


شكل (٨٦) تثبيت المنشور على القب

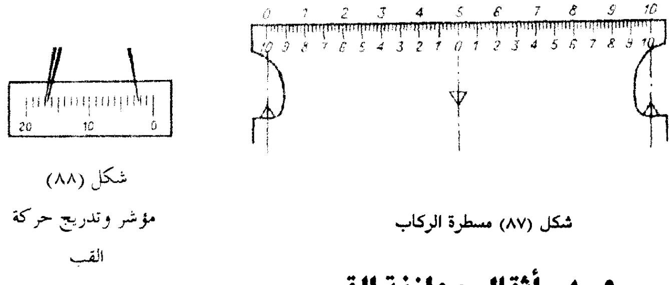
ويجـهز المـيزان بلوحـة مدرجـة تقع فـى القسـم العلـوى المسـتطيل مـن القـب فـى حالـة القـب المسـتطيل أمـا القب المثلثى فتثبت على قاعدة حافتـه السـفلية بـارزة للأمـام ، وتـدرج

عادة بحيث يكون صفر التدرج يقع فوق حافة منشور الارتكـاز الأوسـط و يـدرج ساق اللوحة من اليمين واليسار من صفر الى ٥ أو ١٠ . وتقسم المسافة بـين كـل درجـة والتالية ٥ أقسام أو ١٠ أقسام ، كما فى شكل (٨٧).

وتستخدم اللوحة المدرجة فى تعيين الرقمين الثالث والرابع بعد العلامة العشريـة فى قيمة الوزن الجرامية . ويستعان بذلـك بالركـاب (rider) ويمكـن نقلـه مـن مكـان لآخر بواسطة أداه خاصة تستعمل أثناء قفل صندوق الميزان .

١٠٨ ـ مؤشر حركة القب

وهو مؤشر طويل مثبت فى منتصف القب وتتحرك نهايتـه السـفلى أمـام لوحـة مدرجة صغيرة مثبتة فى القاعدة السفلى لاسطوانة حامل القب . ومدرجة عـادة الى ٢٠ تدريجة شكل ٨٨ ، وقد تثبت أمامها عدسة مكبرة لمراقبة المؤشر بوضوح .



شكل (٨٨) مؤشر وتدريج حركة القب

شكل (٨٧) مسطرة الركاب

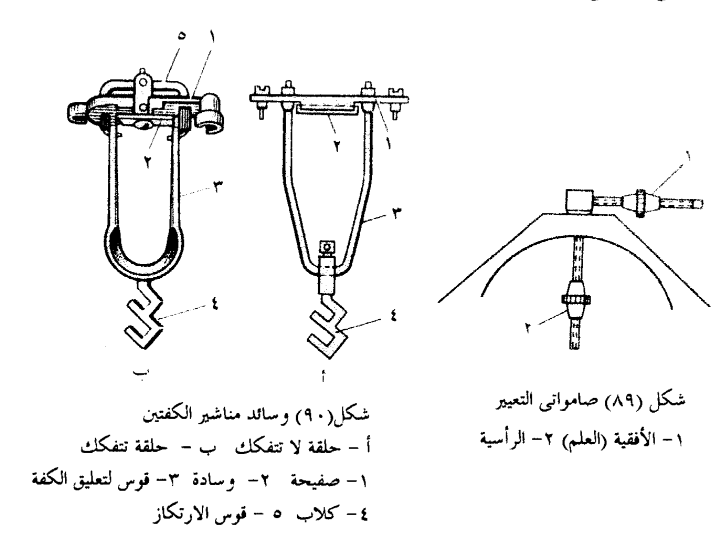
١٠٩ ـ أثقال موازنة القب

وتتم موازنة القب أو بمعنى آخر إزاحة مركز ثقله بواسطة صامولة تتحـرك علـى محور من الصلب مزود بسن لولبى . ومثبتة فى منتصف القب . وتسـمى العلـم . وقـد تستعمل منها صامولتان تتحركان على محوران محويان كل منهما فى أحد طرفى القـب

شكل (٨٩) ، وقد تستعمل ايضا صامولة تتحرك على محور رأسى لرفع وخفض مركز ثقل القب

١١٠ ـ وسائد المناشير

لكل منشور من المناشير الثلاثة وسادة ، وهى عبارة عن لوح مسنفر يصنع من نفس مادة المناشير ، وأثناء العمل تلامس الحافة الحادة لكل منشور للوسادة ، فأما وسادة المنشور الأوسط فهى مثبتة فى قلب الميزان ، ولكن وسادتى المنشورين الطرفيين ، مثبتتين فى حلقتى تعليق الكفتين (العلاقتين) شكل ٩٠ .

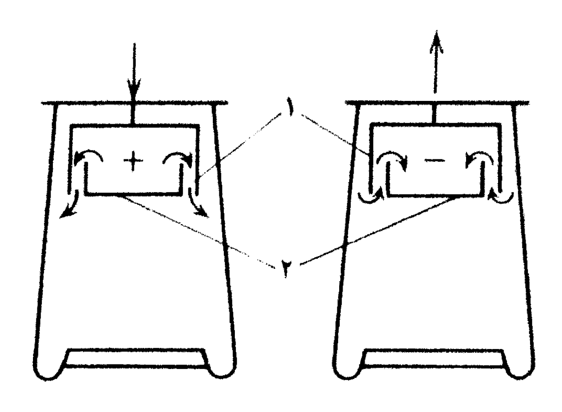


شكل(٩٠) وسائد مناشير الكفتين
أ - حلقة لا تتفكك ب - حلقة تتفكك
١- صفيحة ٢- وسادة ٣- قوس لتعليق الكفة
٤- كلاب ٥ - قوس الارتكاز

شكل (٨٩) صامواتى التعيير
١ - الأفقية (العلم) ٢- الرأسية

١١١ ـ الكفتان والمخامد

تعلق كل كفة فى حلقتى التعليق السابق ذكرها وتتحرك كل كفة من خلال اسطوانة تتحرك داخل اسطوانة أخرى مثبتة فى حامل القب وتسمى اسطوانتى منع الأهتزاز أو المخامد شكل (٩١) ، وتستند كل كفة على مسند يتحرك داخل القاعدة مع



شكل (٩١) مخامد الكفتين

١- كأس متحرك يثبت على كفة الميزان ٢- كأس ثابت

عند خفض الكفة اليسرى و رفع الكفة اليمنى يتشكل ضغط فى الكأس الأيسر و يتفرغ الكأس الأيمن من الهواء ، تدل الأسهم على حركة الهواء

حركة إدارة رفع وخفض الميزان وذلك لتستند إليها الكفة أثناء راحة الميزان (فى حالة عدم الاستعمال).

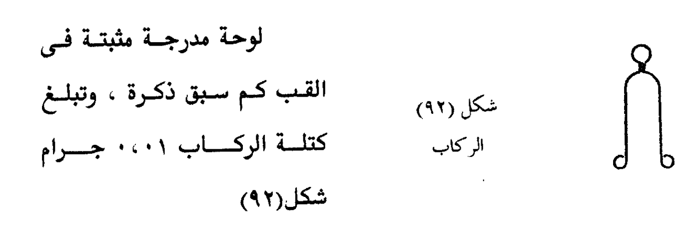
١١٢ ـ اداة رفع وخفضا ألقب

وهو الجزء الهام من الأجزاء المساعدة فى الميزان الحساس . وهو مخصص لفصل المناشير عن الوسائد لدى الانتهاء من عملية الوزن .

١١٣ ـ الركاب

وهو عبارة عن سلك رفيع من الألمنيوم . ويستعمل عندما يتطلب الوزن دقة تصل الى ألف أو عشرة آلاف جزء من الجرام . ويتحرك الركاب على

لوحة مدرجة مثبتة فى القب كم سبق ذكرة ، وتبلغ كتلة الركاب ٠،٠١ جرام شكل(٩٢)



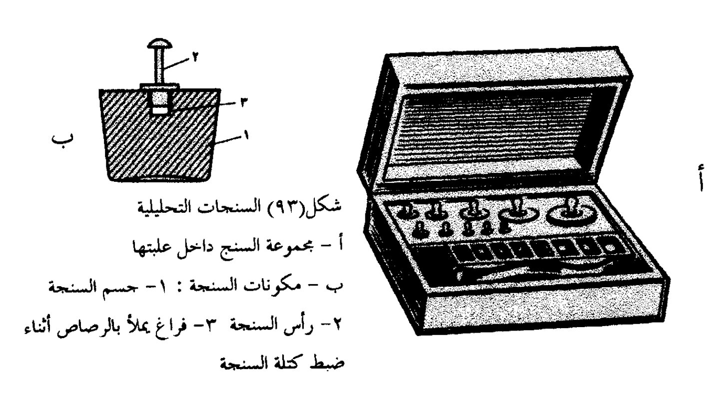
شكل (٩٢)
الركاب

١١٣ ـ الصندوق الخارجى

وهو صندوق مركب على القاعدة بغرض حماية الأجزاء الداخلية للميزان ،وحجمه يختلف باختلاف الموازين ، وفائدته هى حجب الميزان من تأثيرات الحجرة من الرطوبة والهواء ، ومثبت به ذراع يتحرك عليها الركاب وله باب يمين لوضع السنج وباب يسار لوضع العينة وباب أمامى لضبط الميزان ، وتكون تلك الأبواب من الزجاج حتى يمكن مراقبة الميزان أثناء قفله .

١١٤ ـ مجموعة السنجات التحليلية

وهى مجموعة سنجات (مثاقيل) موضوعة فى علبة خاصة ومرتبة حسب ترتيب معلوم (شكل ٩٣) وتتكون هذه السنجات من نوعين :



شكل(٩٣) السنجات التحليلية
أ – مجموعة السنج داخل علبتها
ب – مكونات السنجة : ١– جسم السنجة
٢– رأس السنجة ٣– فراغ يملأ بالرصاص أثناء ضبط كتلة السنجة

النوع الأول : تتكرر فيها الأرقام ٥، ٢، ٢، ١.

وفى الثانية : تكرر الأرقام ٥، ٢، ١، ١، كما فى الجدول التالى :

المجموعة الأولى		المجموعة الثانية	
سنجات فئة الجرامات	سنجات فئة مللجم	سنجات فئة جم	سنجات فئة ميللجم
١٠٠		١٠٠	
٥٠	٥٠٠	٥٠	٥٠٠
٢٠	٢٠٠	٢٠	٢٠٠
٢٠	٢٠٠	١٠	١٠٠
١٠	١٠٠	١٠	١٠٠
٥	٥٠	١٠	١٠٠
٢	٢٠	٥	٥٠
٢	٢٠	٢	٢٠
١	١٠	١	١٠
		١	١٠
		١	١٠

الموضوع الثالث

عملية الوزن

١١٥ ـ الاحتياطات الواجب مراعتها عند استخدام الميزان الحساس :

(١) يجب أن يرتكز الميزان على دعامة ثابتة لا تتأثر بالاهتزازات الميكانيكية فى الحجرة ويجب ألا تسقط أشعة الشمس المباشرة على الميزان لأنها تسبب اضطرابا فى الوزن .

(٢) عند الاستخدام يجب أن يكون قب الميزان مرفوعا عن المنشور حتى لا يتعرض للتآكل والاهتزازات ولا يرفع القلب بالأداة الرافعة إلا لحظة مراقبة الاتزان فقط .

(٣) يجب خفض القب ببطه وعناية دائما .

(٤) يجب ألا يرتكز القب أبدا على المنشور أثناء وضع أو رفع السنج أو الوزنات فى الكفتين .

(٥) يمكن ان يترك الميزان ليتأرجح عند وضع الركاب على المسطرة أو رفعه عنه لفترة وجيزة كما يمكن ايضا ان يحرك الميزان براحة اليد بترويحها راحة خفيفة لتحريك الهواء فوق إحدى الكفتين ، ولكن لا يجوز أبدا تحريك الكفة بلمسها باليد أو بخفض ألقب فجأة على المنشور .

(٦) يجب أن تجرى عمليات الوزن بالطريقة التقليدية بمحاولة استخدام السنج الواحدة تلو الأخرى بترتيبها الصحيح .

(٧) قبل عملية الوزن يجب التأكد من أن الميزان مضبوطا ، وان يكون ذلك عند كل وزن .

(٨) يجب ان يجرى الضبط النهائى للوزن بالركاب ، وكذلك جميع المشاهدات الخاصة بالاهتزاز فى حالة وجود الصندوق مقفلا ، وذلك لمنع الخطاء الذى ينشاء عن تيارات الهواء وعندما يتحرك الميزان يجب غلق أبواب الميزان وان يكون نظيفا .

(٩) يجب غلق أبواب الميزان بعد وضع السنجة أو العينة مباشرة كما يجب وضع كيس صغير يحتوى على كلوريد الكالسيوم لامتصاص الرطوبة وذلك حتى لا يؤثر على الوزن .

(١٠) يجب ان يدون وزن المادة أولا بجمع السنج الناقصة من العلبة (الذى يجب ان يكون كاملا وكل السنج فى مكانها الصحيح دائما) وثانيا بجمع الأوزان الموجودة على الكفة وبعد إجراء الوزن النهائى وذلك عند أعادتها الى العلبة .

(١١) يجب ألا توضع المواد المراد وزنها مباشرة على الكفة بل على زجاجة ساعة أو زجاجة وزن أو علبة الرطوبة و .... الخ ، ويجب إلا يكون الجسم ادفأ أو ابرد من الهواء بداخل الميزان .

(١٢) يجب إلا يحمل الميزان اكثر من طاقته (٢٠٠ جرام عادة)

١١٦ـ ضبط الميزان

يكون الميزان مضبوطا ومعد للاستعمال :

(١) عندما يكون فى وضع أفقى

(٢) عندما يستقر المؤشر أمام علامة الصفر ويكون ألقب مرفوعا

(٣) عندما يهتز المؤشر مسافتين متساويتين على كل من الجانبين بالتدرج ، ويتحرك الميزان دون وجود أثقال بالكفتين .

١١٧ ـ عملية الوزن

يلجا القائم على عملية التحليل الكيماوى للأغذية ومواد العلف الى عملية الوزن سواء لوزن عينة مناسبة من المادة المراد تحليلها أو لوزن الجواهر الكاشفة لعمل المحاليل القياسية ، ويستخدم لذلك ميزان حساس تختلف أنواعه ودرجات حساسيته حسب نوع التحليل المراد إجراؤه ونتحدث عن كيفية الوزن على الميزان الحساس المعتاد الأكثر انتشارا فى معامل التحليل الكمى الحجمى التقليدية والذى سبق شرح تركيبه .

وتعرف الوزنة بأنها كمية صغيرة من المادة المحللة الموزونة بدقة وتؤخذ من العينة الوسطية للمادة ، وهى التى تتعرض كميا أثناء التحليل لجميع العمليات الضرورية ، وتكون الوزنة عادة صغيرة حيث تتروح بين أعشار الجرام الى عدة جرامات .

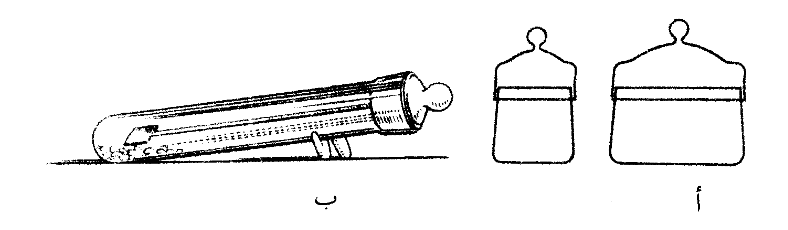
وإذا أريد اخذ وزنة من العينة تكون حوالى ١,. جرام مثلا فهذا لا يعنى أبدا انه ينبغى أن يوزن بدقه ١٠٠٠٠, ٠ جم من العينة ، ولكن هذا المضمون يدل فقط على انه يجب ان توزن بدقة كمية من العينة تقترب كتلتها من ١,جم

ونقرأ عادة فى التعليمات العملية حول كيفية إجراء التحليل الجملة التالية " **خذ وزنة دقيقة من العينة مقدارها حوالى(١ ,٠ جم)**" وهذا يعنى انه من الضرورى ان يتم الوزن على موازين تحليلية وبدقة تصل الى ٤ أرقام

عشرية . وهكذا تصلح للمثال المذكور آنفا الوزانات ٠٨٩٤, جم ٠٩٤٨, جم٠١٠٥٢, جم. ولا تصلح الوزنتان ٠٥٢٤, جم ٢١٤٩ , جم .

ولا توضع الوزنة مباشرة على كفة الميزان التحليلى إلا فى حالات نادرة جدا كوزن سلكا معدنيا أو قطعة قماش جافة أو ورقة عادية . وفى اغلب الحالات توضع الوزنة لدى وزنها على زجاجة ساعة أو فى انابيب اختبار أو زجاجة وزن أو فى علبة الرطوبة أو بوتقة الاحتراق وغير ذلك .

وزجاجة الساعة تستعمل فقط لوزن العينات التى لا تعطى منتجات غازية ولا تمتص بسرعة عناصر الهواء . ويستخدم عادة أنبوب اختبار صغيره مزود بسدادة من الفلين لوزن المواد السهلة التشتت والتى لا يجوز وزنها على زجاجة وتستخدم لوزن المواد الضعيفة الثبات زجاجات الوزن شكل(٩٤) .



شكل (٩٤) أ - زجاجات الوزن ب - انبوبة اختبار لوزن المواد المتميئة

عند الشروع فى عملية الوزن يجب على المرء قبل كل شئ ان يجلس بشكل مريح على الكرسى الموجود أمام الميزان وان يفحص بعناية كبيرة قب الميزان دون لمس شيء فيه.

ويجب ان يلاحظ ان الحلقتان (العلاقتان) مستندان على المجموعتين الجانبين من القوائم (اليسرى واليمنى) وان يستند قب الميزان على المجموعة الوسطى ، إذا ظهر ان إحدى القوائم حرة وجب إبلاغ الأستاذ أو محضر المعمل بذلك .

ويجب رفع الركاب فيما إذا كان متروكا على مسطرته بعد الانتهاء من عملية وزن سابقة ، وعند وزن جسم ذى كتلة ثابتة يجب وضع السنجات على الكفة اليمنى و على العكس من ذلك فان المادة توضع على الكفة اليمنى عندما يراد وزن كمية معلومة منها (اخذ وزنات معلومة القيمة) حيث يحتاج الأمر هنا الى اخذ أو إضافة كميات من هذه المادة .

وعند وضع السنجات فى الكفة لتجربة وزنها ترفع سنجة يعتقد ان تكون اكبر من الوزن المطلوب وبمجرد انحراف المؤشر الى جهة العينة أو السنجة بمقدار ثلاثة تدرجات يعاد وضع رافعة ألقب الى وضع الراحة فإذا كانت السنجة اكبر من العينة (أى ان المؤشر انحراف ناحية العينة) ترفع وتوضع السنجة التالية لها فى علبة السنج ويعاد معها نفس الأسلوب ، فإذ كانت أخف من العينة (أى ان المؤشر انحرف ناحية السنجة) يضاف أليها مر علبة السنج السنجة التالية لها فى الترتيب ... وهكذا .

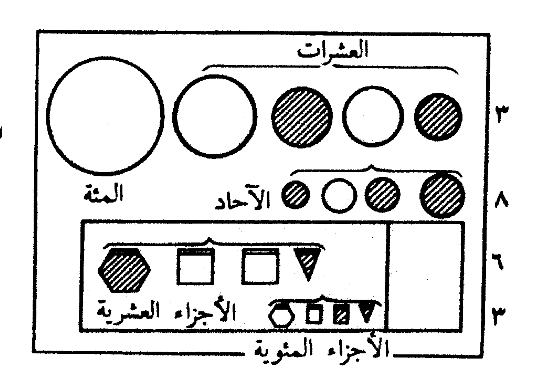
وعندما يتضح ان التوازن لم يتحقق بعد ،حيث استخدمت أصفر نجة فكانت اقل والسنجة السابقة لها كانت اكبر يغلق صندوق الميزان وتوضع علبة السنجات جانبا حيث تبدا عملية الوزن بواسطة الركاب .

يحرك الركاب على اللوحة المدرجة ويجرب اتزان الميزان عند كل نقلة بر م رافعة ألقب الى وضع العمل ثم 'عادتها مرة أخرى ودس ... التا

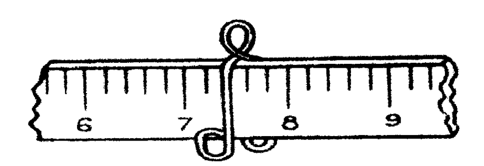
وتحسب وزنة العينة بجمع السنجات من الأماكن الخالية ومن كفة السنج مرة أخرى شكل (٩٥). ثم يحسب التدريج المستقر عنده الركاب ويضاف الى مجموع السنجات ممثلا للكسر الثالث والرابع العشرى ، ففى المثال الموضح بالشكل (٩٥) لو ان الركاب كان مستقرا عند الاتزان عند التدريج الموضح فى شكل (٩٥) ب كانت الوزنة هى :

مجموع السنجات = ٢٠ + ١٠ + ٥ + ٢ + ١ + ٥٠٠, + ١٠٠, + ٠٢٠, + ٠١٠, =٦٣٠٠, ٣٨ جم

وقراءة مسطرة الركاب = ٠٠٧٤,   وتكون الوزن هى ٦٣٧٤, ٣٨ جرام .



شكل (٩٥) أ حساب مجموع اوزان السنجات ذات الأماكن الشاغرة مرة ويعاد الحساب عنها و هى فى كفة الميزان و مرة ثالثة عند اعادتها الى العلبة .



شكل(٩٥) ب قراءة مسطرة الركاب

الموضوع الرابع

معايرة الموازين والسنج

١١٨- مقدمة :

قد يظن البعد ان الميزان الموجود لديه فى المعمل وهو يعطى وزنـات تصـل الى جزء من عشرة آلاف جزء من الجرام هو من الإحكام بما يجعلنا نثق فيه فـلا نراجع عليه ويترتب على ذلك ان الباحث يحقق نتائج خاطئة لا تتمشى مع ما هو متوقع ثم يبحث فى خطوات طريقة التحليل مرة واثنين وثلاث عله قد أخطأ فيها . وهو لا يدرى انه قد اتم الوزن على ميزان خـادع غـير مضبـوط كمـا كـان يظن وكما ظهر له من مبادئ ضبطـه الروتينيـة أو انـه اسـتخدم سـنجات غـير مضبوطة .

١١٩- مصادر الخطأ فى ضبط معايرة الميزان والسنج

وبخلاف سوء استخدام الميزان اثناء عمليـة الـوزن ممـا يـترتب عليـه مـن خطأ فى الوزن كما عالجنا ذلك فى الموضوع الثالث من هـذا الفصـل فـإن هنـاك اخطاء فى معايرة الميزان نفسه أو فى معـايرة السـنج قـد تحتـاج الى تصحيـح أو تعديل ترجع الى ما يلى :

أولا بالنسبة للميزان

١- عيوب فى صناعة الميزان فيمكن ان يكون الميزان مع بداية صناعته كان أحد ذراعية أطول من الآخر .

٢- حدوث خطأ فى تثبيت المناشير فأصبحت المسافة من حافة أحد منشورى الطرف وحافة منشور الوسط اكبر أو اقل من المسافة الى المنشور الطرفى الآخر .

٣- شخص عبث فى المسامير المثبتة للمناشير فتزحزح المنشور من موضعه السليم.

ثانيا : بالنسبة للسنج

١- خطأ فى الصناعة فلم تتم المعايرة كما ينبغى .

٢- فك أحد الأشخاص رأس السنجة فوقع جزء من كرات الرصاص الدقيقة التى تعاير بها السنجة شكل (٩٣) .

٣- فك أحد الأشخاص رؤوس السنج ثم أخطأ فأعاد رؤوس بعضها فى الأخرى.

٤- التصاق الاقذار والاتربة على السنجة .

٥- قطع أو كسر جزء من السنجات الميللجرامية .

١٢٠- إعادة معايرة الميزان

لمعرفة ما إذا كان ساقى (ذراعى) الميزان متساويين أم لا يوضع على الكفتين حملان متساويان تماما ، بيد انه لا يجوز استعمال السنجات لهذا الغرض نظرا لان السنجات ذات تصحيح معين إذ ان كتلتها الحقيقية لا تساوى دائما الكتلة المسجلة عليها فللتأكد من تساوى ساعدى الميزان يوضع جسم ثم يوزن ثم يبدل الجسم والسنج التى توازنه على كفتى الميزان فإذا كان الاتزان كما هو دل ذلك على صحة معايرة الميزان وإذا اختلفوا كان الميزان غير مضبوطا .

ولا يمكن إزالة (أو تصحيح) عدم تساوى ساقى الميزان باستعمال المسامير المحوية (صواميل التعيير) لان صواميل التعيير لمعايرة الفرق بين اوزان الكفتين أو الاجزاء المعلقة على الساق وليس لمعايرة طول الساق نفسة .

وإذا ثبت لك عدم تساوى ساقى الميزان وجب اعادة الميزان الى شركته لإصلاحه بمعرفتها فليس لك أن تتدخل فى عملية معايرة الميزان على هذا النحو.

استخدام الميزان غير المضبوط (غير المعاير)

وإذا اضطررت الى استخدام ميزان ثبت عدم تساوى ساقيه فعليك التأكد من صحة وزناتك عليه باستعمال إحدى الطرق التالية :

١٢١- طريقة استخدام المتوسط

يوزن الجسم المراد وزنه فى الكفة اليسرى وتوضع السنجات فى الكفة اليمنى ويحسب الوزن ، ثم يعاد وزن الجسم بوضعة فى الكفة اليمنى ووضع السنجات فى الكفة اليسرى ويكون الوزن المضبوط هو المتوسط الهندسى للوزنتين.

فمثلا إذا كان وزن الجسم فى الكفة اليسر ١٤٧٥, ٣٢ جرام ووزنه فى الكفة اليمنى ١٥١٢, ٣٢جرام يكون الوزن الحقيقى هو :

$$\sqrt{٣٢,١٤٧٥ \times ٣٢,١٥١٢} = ٣٢,١٤٩٤$$

١٢٢- طريقة الابدال

تعتمد هذه الطريقة على قاعدة انه إذا ساوت قيمتان كل منهما قيمة ثالثة كانتا متساويتان .وفى هذه الطريقة يوزن الجسم فى أحد الكفتين مع أى مادة صلبة (معدنية مثلا) فى الكفة الاخرى حتى تمام الاتزان ثم تبقى المادة المعدنية الموازنة كما هى فى الكفة ويرفع الجسم ويوضع بدلا منه سنجات حتى تمام الاتزان مرة اخرى فيكون وزن الجسم مساويا لمجموع السنجات التى وازنت نفس الثقل فى الكفة الاخرى .

١٢٣- طريقة مندليليف

ويتم وضع كافة سنج العلبة فى احدى الكفتين ويوضع ثقل موازن لهما فى الكفة الاخرى حتى تمام الاتزان ، ثم يوضع الجسم المراد وزنه فى الكفة التى بها السنج ويرفع من السنج قطعة قطعة حتى يتم الاتزان ويكون وزن الجسم مساويا لمجموع السنج المرفوعة ، وميزة هذه الطريقة ان الوزن فيها دائما يكون تحت نفس الظروف تحت حمولة ثابتة يجعل دقتها افضل من الطرق الاخرى .

١٢٤ - الكتل الاسمية والمطلقة والنسبية للسنجات

تسمى الكتلة المسجلة على السنجة (الكتلة الاسمية) وتتساوى هذه الكتلة الاسمية مع الكتلة الحقيقية المطلقة لنفس السنجة والفرق بينهما قد يكون كبيرا يبلغ اجزاء من عشرة أو من مائة من الجرام وقد يكون اجزاء من الميللجرام وكلما كانت السنجة كبيرة الوزن كان تأثير الخطأ فيها (الفرق بين

الكتلة الاسمية والحقيقية) صغيرا والعكس بـالعكس إلا ان هـذا الفـرق لا يسـبب مشاكل فى العمليات التحليلية إذا كان هذا الخطأ موجودا وبدرجة متناسبة مـع جميع السنجات فيكفى لصحة المعلومات التحليلية ان تكون السنجة زنة العشرة جرامات مساوية لعشر وزنات من السنجة زنة الجـرام مـع وجـود نفس الخطـأ النسبى فى السـنجتين وتسـمى هـذه الكتـل التـى تتناسـب مـع بعضـها تناسـبا صحيحا بالكتل النسبية طبقا للقاعدة القائلة :

" ان المثاقيل الصحيحة هى تلك التـى تتناسـب كتـل سـنجاتها المطلقـة فيما بنها كتناسب كتلتها الاسمية "

١٢٥- تصحيح كتل السنجات

مهما كان الخطأ فى وزن السنجة صغيرا فإن تراكم هذا الخطأ مع مجموع السنجات الداخلة فـى الـوزن يمكـن ان يكـون كبـيرا ويغـير مـن دقـة التحليـل والسبيل الى تصحيح كتل السنجات امر غاية فى الصعوبـة لانـك إذا مـا عـايرت سنجتين معا كـل منـهما كتلتـها الاسميـة ٢٠ جـرام فكـانت احداهمـا اقـل مـن الاخرى فهذا لا يعنى ايهما اصح حتى تعدل الاخرى لتصبح مثلها ما لم نرجـع الى جهة الاختصاص المعنية بدمغ الموازين لضبطها لذلك قد نحتـاج الى اسـتعمال السنج على حالها مع محاولة تلافى هذا الخطأ ويتم ذلك بأن نعاير كل سنجتين متساويتين اسميا مع بعضهما فإذا كانتا مختلفتين وضعنا علامـة ممـيزة (س) و (م) مثلا على كل منهما بحيث اننا كلما دخلنا فـى عمليـة تحليليـة وجـب ان نجرى جميع عمليات الوزن الخاصـة بـها بنفـس السـنجة ذات العلامـة المـيزة وعلى نفس الميزان .

الفصل الرابع

العمليات التحليلية

- الموضــــــوع الأول : التســـــخين
- الموضــــــوع الثانى : التبـــــريد
- الموضــــــوع الثالث : الترســـــيب
- الموضــــــوع الرابع : النقل الكـمى
- الموضــــــوع الخامس : المعايـــــرة
- الموضــــــوع السادس : التحضـــــين
- الموضــــــوع السابع : التجـــفيف
- الموضــــــوع الثامن : الحــــرق
- الموضــــــوع التاسع : التحـــميص
- الموضــــــوع العاشر : التبخـــــير
- الموضوع الحـــادى عشر : الغليــــان
- الموضوع الثانــــى عشر : النقل القياسى
- الموضوع الثالث عشـــر : التخــــفيف
- الموضوع الرابع عشـــر : الهضــــم
- الموضوع الخامس عشـــر : الإنحــــلال

١٢٦ ـ تمهيد

هناك عمليات مشتركة قد يقوم الباحث بها فـي معظم طرق التحليل المختلفة ونظرا لان طرق التحليل عند ذكر خطوات العمل لا تتعرض لتفاصيل هذه العمليات وإنما تكتفى بذكر اللجوء إلى إجراء هذه العملية من عدمه . ونظرا لأن الكثير من الأخطاء التى يقع فيها الباحث المبتدئ ترجع إلى عدم إتقانه هذه العمليات الأولية العامة لذلك افردنا هذا الفصل لتناولها .

قد يلجأ الباحث أثناء إجراء تحليلاته إلى التسخين أو التبريد أو التبخير أو الاستخلاص أو الطرد المركزى أو الترشيح أو الإذابة أو الترسيب .... إلى غير ذلك . وما نقصد تناوله هنا القواعد العامة لإجراء هذه العمليات والاحتياطات الواجب مراعاتها فيها . بغض النظر عن تفاصيلها بالنسبة لكل تحليل على حده. أو فى التحليلات الخاصة التى تشير إلى إجراء هذه العملية بكيفية خاصة .

الموضوع الأول

التسخين

١٢٧ـ مقدمة

إن العمليات التى تتم فى معامل الكيمياء تحتاج إلى مصادر طاقة متنوعة . فمن مصادر التسخين المستعملة السخانات التى يستعمل فيها اللهب مثل الحمامات الهوائية والرملية والحمامات المائية والحمامات المعدنية والحمامات الزيتية . ومنها ما يستعمل

فيها التيار الكهربى مثل السخانات الاسبستس والحمامات المائية ، وقد يكون مصدر الطاقة هو الاشعاعات الضوئية ، كما قد يستخدم اللهب المباشر كوسيلة للتسخين .

ولا شك أن استعمال وسيلة التسخين يتوقف على طبيعة المواد المتفاعلة ، فإذا كانت من المواد الشديدة الالتهاب فلا يمكن استعمال اللهب المكشوف كوسيلة للتسخين بل وقد يمنع استعمال اللهب فى مكان العمل فأى تفاعل يستعمل فيه الايثير أو ثانى كبريتوز الكربون مثلا يجب أن يكون ابعد ما يمكن عن أى لهب فى المعمل .

انه فى حالة التفاعلات التى تتم على درجات حرارة دون - المائة فإن الحمامات المائية تكفى لذلك كما أن التفاعلات التى تتم فى مذيبات لها درجة غليان دون المائة بكثير مثل البنزين وكحول الايثايل فتتم على الحمام المائى الذى يسخن إما باللهب المباشر مع الحذر الشديد ، وإما على حمام مائى كهربائى وهو الأفضل ، كما أن الحمام المائى يستعمل أيضا فى تقطير أى مذيب أو أى ناتج تفاعل يغلى على درجة حرارة اقل من مائة مئوية بدرجة معقولة .

أما إذا كان التفاعل يحتاج الى درجة حرارة اعلى من مائة مئوية أو كان المذيب الذى يتم فيه التفاعل يغلى على درجة اعلى من مائة أو كانت المادة المراد التعامل معها تغلى على درجة اعلى من المائة ففى هذه الأحوال تستعمل حمامات معدنية .

وعملية التسخين تتم برفع درجة حرارة المادة بدرجات متفاوتة لأغراض تحليلية عديدة أما لتنشيط التفاعل واما للتأثير على الفيزيقية الازمة لعملية أخرى ، مثل : الترسيب والتبلور والفصل الكروماتوجرافى أو إكساب المواد المستعملة فيزيقية فى التحليل أو خصائص ثابتة قد تختلف عن درجة حرارة الحجرة ، وقد تجرى عملية التسخين بهدف التبخير أو التقطير أو التجفيف وغيرها . وبدون ذكر طرق التسخين التى تتم داخل الأجهزة التحليلية

الأوتوماتيكية أو شبة الأوتوماتيكية ، فأننا نتكلم عن التسخين فى المعمل بالطرق اليدوية المعتادة .

أولا : التسخين المباشر

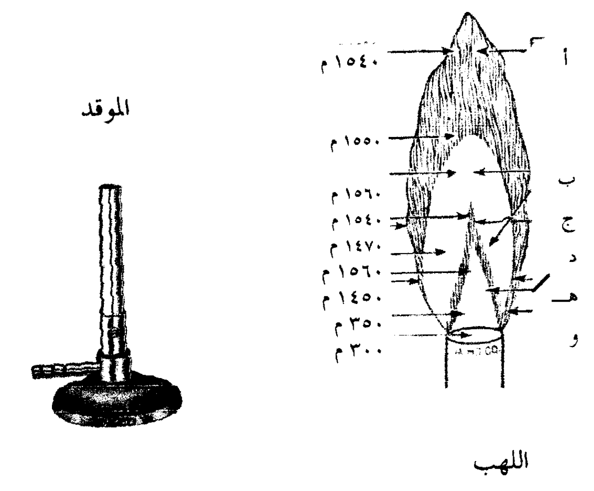
وفية يتم تعريض الإناء المحتوى على السائل أو المحلول لمصدر الحرارة المباشرة وذلك باللهب أو الأسلاك المتوهجة :

١٢٨ ـ مواقد اللهب

و هى عادة تعمل بغاز البوتاجاز او الغاز الطبيعى و ان كان فى بعض الاحيان قد تستخدم غازات اشد مثل خليط من غاز الإثيلين و الهواء ، وتستخدم لذلك انواع مختلفة من المواقد اشهرها نوعان هما موقد بنزن و موقد ميكر و فى شكل ٩٦ موقد بنزن و درجات الحرارة المتولدة منه فى المناطق المختلفة من اللهب كما يعرض شكل ٩٧ نفس الأوصاف لموقد ميكر .

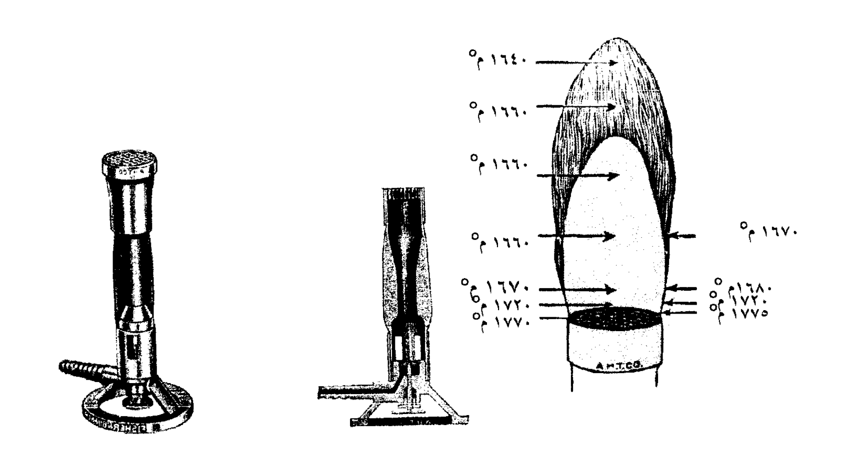
ومن عيوب استخدام اللهب المباشر خطورتها وعدم انتظام الحرارة ، وصعوبة تقدير درجة حرارة التسخين بدقة وصعوبة ضبطها وكذلك انخفاض درجة التسخين بشدة إذا انطفأت لأى سبب واستخدامات هذه الطريقة قليلة إلا فى الحالات التى لا تتطلب الدقة والتى يتم فيها التسخين على درجات عالية وهى ارخص الطرق و أيسرها .

اما بالنسبة لاستخدام الأسلاك المتوهجة شكل (٩٨) فيمكن استخدامها مباشرة ويمكن توظيفها فى انواع مختلفة من طرق التسخين .

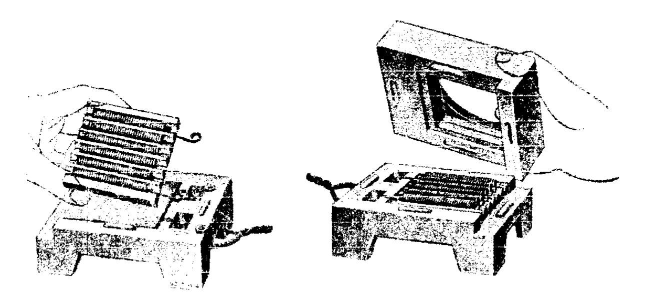


شكل (٩٦) موقد بنزن

أ- منطقة الأكسدة العليا و هى اعلاها حرارة اذا فتح الهواء تماما ب - منطقة الصهر ج - منطقة الإختزال العليا د - منطقة الأكسدة السفلى هـ - منطقة الإختزال السفلى و - المنطقة منخفضة الحرارة



شكل(٩٧) موقد ميكر الشكل العام و قطاع طولى يوضح تركيبه الداخلى و مناطق اللهب و حرارتها



شكل (٩٨) سخانات الأسلاك المتوهجة

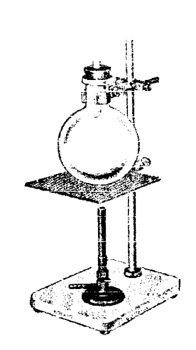
ثانيا : التسخين غير المباشر

ويتم بطريقين : أما بوضع حاجز بين اللهب أو السلك المتوهج والإناء وإما باستخدام الحمامات :

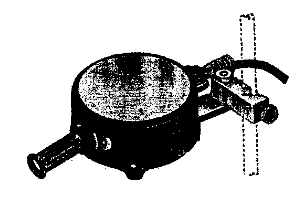
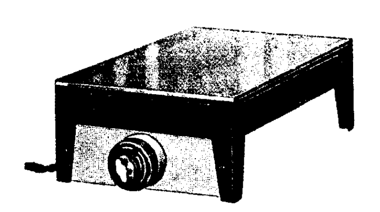
١٢٩ ـ التسخين غير المباشر بوضع الحاجز

ولهذه الطريقة نفس عيوب التسخين المباشر ألا أنها تقلل من شدة اللهب قليلا وتساعد على انتظامه الى حد ما . وتتم كما فى شكل (٩٩) بوضع شبكة معدنية مغطاة بطبقة من الاسبوستوس فوق المواقد اللهبية أو بوضع صفيحة معدنية فوق السلك المتوهج التى قد تكون كبيرة السمك لدرجة تجعل كمية

شكل(٩٩) لهب غير مباشر بوضع شبكة سلك



الحرارة التى تكسبها كبيرة فتنتظم الحرارة الصادرة منها على الإناء ويمكن ضبط حرارتها بثرموستات كما أنها تظل محتفظة بدرجة حرارتها حتى بعد قطع التيار عدة دقائق عنها وتسمى السخانات المسطحة (شكل ١٠٠)

شكل (١٠٠) سخانات مغطاه

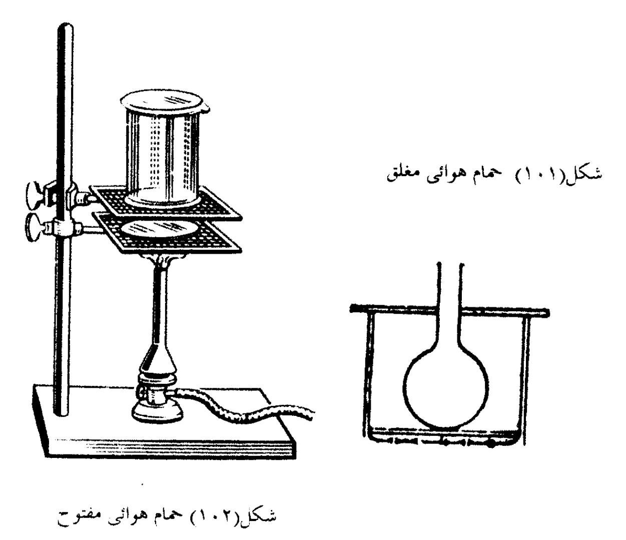
الحمامات

وهى افضل أنواع التسخين ويوزع بواسطتها الفقد الحرارى على أجزاء الإناء كله أو جزء منة حسب الطلب ، ويمكن التحكم فى حرارتها بدقة عالية ، وكذلك يمكن تنظيمها وضبطها ويمكن تقسيم الحمامات الى :

١٣٠ ـ الحمامات الهوائية

ويتم فيها التسخين اسفل أو حول غرفة معدنية أو زجاجية مبطنة بالاسبستوس أو فى أسفلها، وتوضع بها الآنية بحيث تظل فوهة وعنق الإناء خارج الحمام الهوائى ويتم التسخين للهواء داخل الغرفة الذى يحيط بالوعاء فيسخنه ، شكل (١٠١).

ويمكن عمل الحمام الهوائى بطريقة بسيطة بوضع شبكة الاسبوستوس على اللهب مع رفع الإناء عنها بحامل وترك مسافة من الهواء بين الشبكة والإناء شكل (١٠٢) .



شكل(١٠١) حمام هوائى مغلق

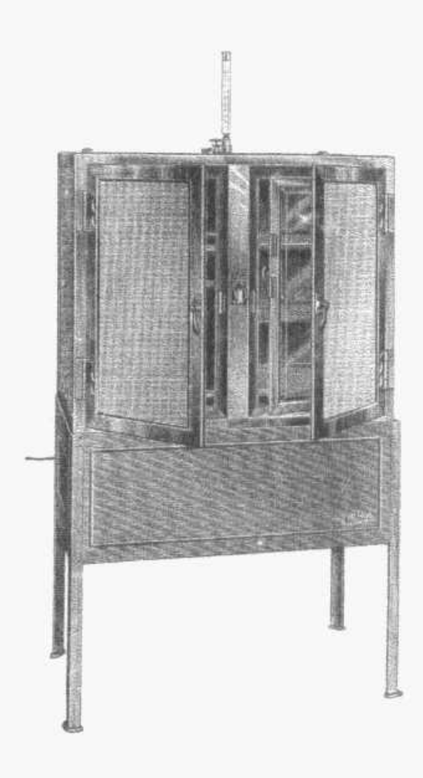
شكل(١٠٢) حمام هوائى مفتوح

وتعتبر أفران التجفيف نوع من هذه الحمامات الهوائية ، وكذلك الحضانات ، وقد نلجأ فى حالة الحضانات التى تعطى درجات فاترة (٢٥-٧٥° م) لفترات طويلة تصل الى عدة أيام من استخدام الحمامات الهوائية التى تسخن بحمامات مائية تسخن بدورها بسخانات لولبية شكل (١٠٣) و (١٠٤) .

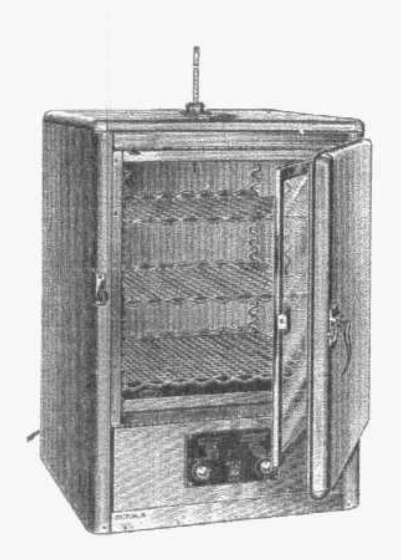
١٣١ - الحمامات السائلة

ويتم فيها التسخين لسائل الحمام الذى غالبا ما يكون ذو حجم كبير عن السائل المراد تسخينه فيه ويتم ذلك أما باللهب المباشر واما بالسلك المتوهج أو

السخانات المسطحة وقد يتم التسخين بالسخانات اللولبيـة شكـل(١٠٥ ، ١٠٦ ، ١٠٧).



شكل (١٠٤) غرف تعمل بالحمامات المائية



شكل (١٠٣) غرف تعمل بالحمامات الهوائية

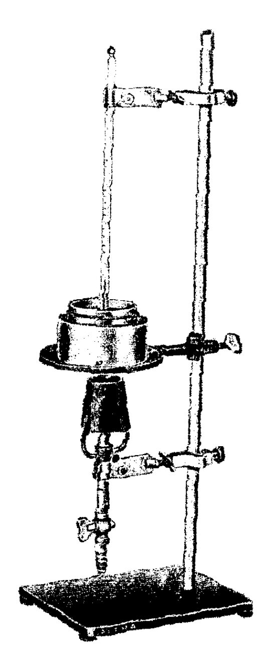
١٣٢ ـ السوائل المستخدمة في الحمامات

الماء

ويستخدم فيها إذا أريد الحصول على درجة حرارة تقل



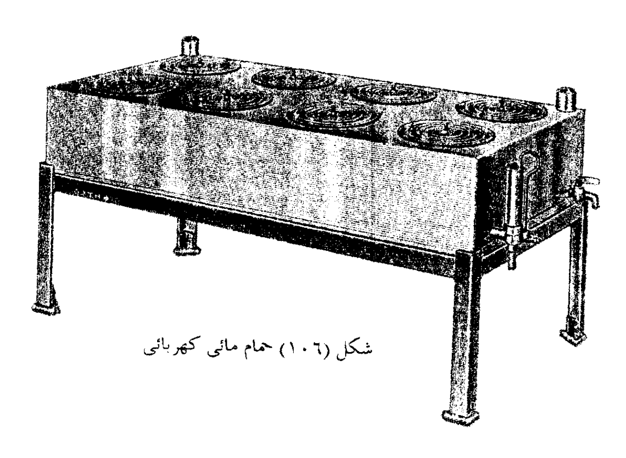
شكل(١٠٥) أ حمام مائى يعمل على الموقد



شكل(١٠٥) ب حمام مائي يعمل على موقد ويحمل على حامل

عن ٨٠ م . إذ من المستحسن ألا تصل درجة حرارة سائل الحمام عموما الى درجة غليانه. ويستخدم الحمام المائى لغليان المواد العطرية والطيارة التى تغلى عند درجات منخفضة مثل الأسيتون والأثير وامثالها .

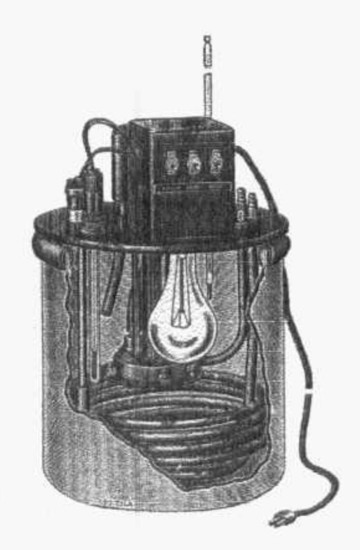
وتتميز الحمامات المائية برخصها وسهولة استعمالها وأمانها ، وثباتها بدرجات معقولة إذا انقطع مصدر الحرارة.



شكل (١٠٦) حمام مائى كهربائى

الماء والجلسرين

إذا أريد رفع درجة حرارة الماء في الحمام للوصول الى درجات تسخين ١٠٠° م أو اعلى قليلا يضاف خليط من الماء والجلسرين .



شكل(١٠٧) حمام مائى دوار

الزيت

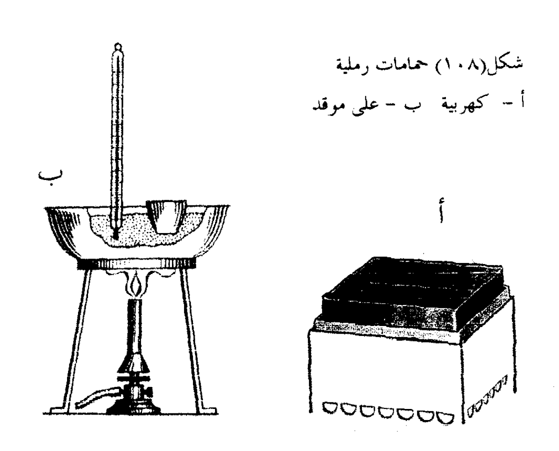
ومنها حمامات زيت البرافين للدرجات التى تصل الى ٢٢٠° م وزيت الزيتون للدرجات التى تصل الى ٢٧٥م إلا انه يفضل فى الحمامات الزيتية ألا ترفع درجة حرارة الزيت عن ٢٠٠°م حيث انه عند الدرجات الأعلى من ذلك تتصاعد أبخرة غير مريحة من الزيت بسبب حدوث هدرجة لها .

(ج) الحمامات الصلبة

الشائع منها نوعان :

١٣٣ - حمامات الرمل

وهى سهلة الاستعمال قليلة التكلفة وتسخن أما باللهب المباشر أو بالأسلاك المتوهجة شكل(١٠٨)



شكل(١٠٨) حمامات رملية
أ - كهربية ب - على موقد

١٣٤ - حمامات الاسبوستوس

وهى عبارة عـن جـاكت مـن الاسبوسـتوس علـى شكـل يناسـب الـدوارق الكروية أو المخروطية التى تستعمل معه لتسخين السوائل . ويتكون مـن طبقتـين من الاسبوستوس الخارجية مجدولة والداخلية ناعمة وبينهما أسلاك كهربية متوهجة يمكن التحكم فى شدة حرارتها بالتحكم فى شدة التيار الكهربى المار بها ، شكل (١٠٩) .

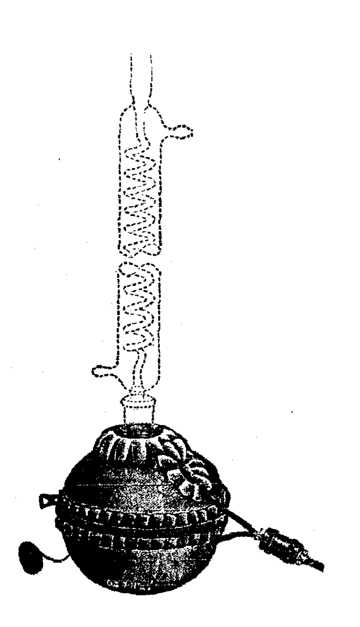
١٣٥ - حمامات الاقماع

قد نلجأ الى تسخين معلق عند ترشيحه و يستخدم لذلك حمامات خاصة عبارة عن صندوق يحتوى على الماء الساخن المتصل بحمام مائى دوار او الذي يسخن بسخان كهربى لولبى فى داخلة و يكون به فجوة على شكل القمع المراد تسخينه ، شكل(١١٠) او قد يكون الحمام عبارة عن امبوبة ملتوية فى دورات

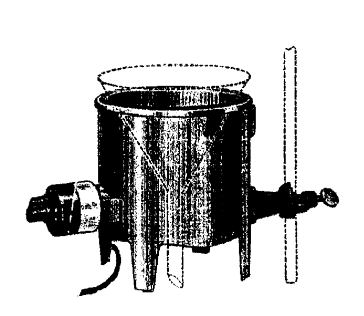
على شكل القمع يمر بداخلها الماء الساخن على درجة الحرارة المطلوبة كما فى شكل (١١٠).

١٣٦ - التسخين بالأشعة

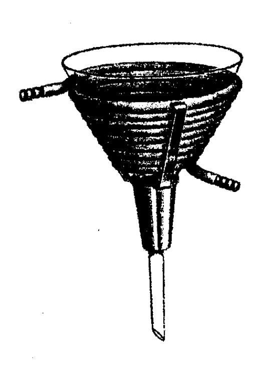
قد تستخدم لمبات للأشعة تحت الحمراء توجه الى الأوانى المراد تسخينها ، او الى المحاليل مباشرة ، كما فى شكل (١١٢).



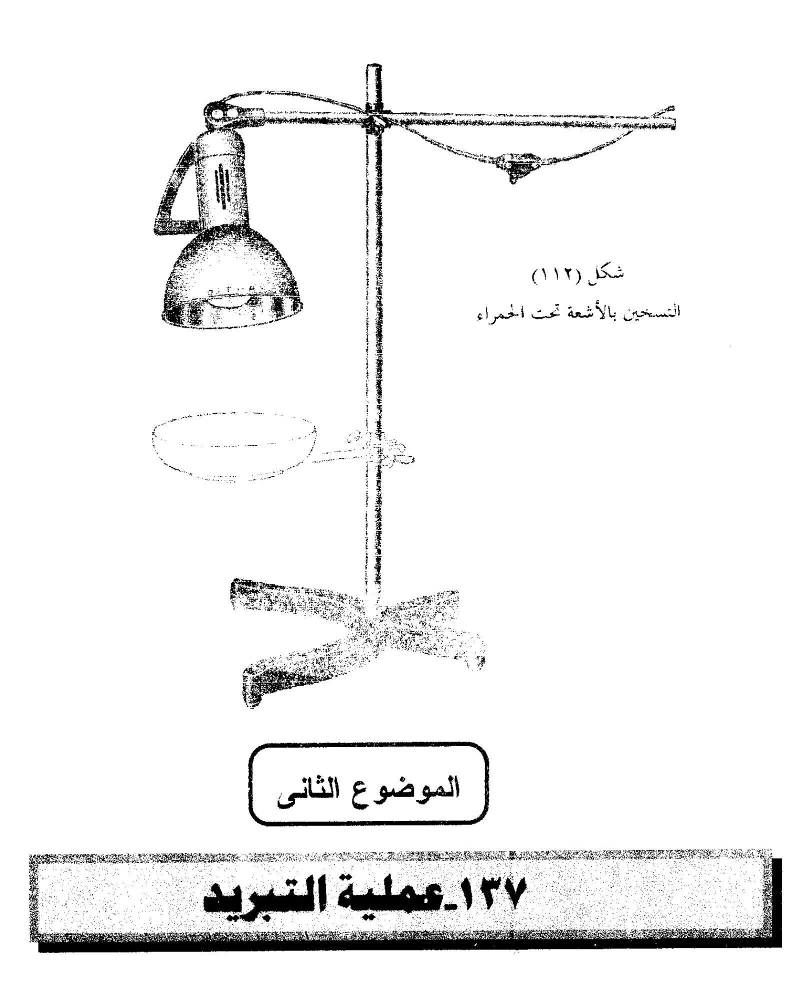
شكل(١٠٩)
حمام الأسبستوس



شكل(١١٠) حمام مائى كهربى لقمع ترشيح



شكل(١١١) حمام مائى دوار لقمع ترشيح



شكل (١١٢)
التسخين بالأشعة تحت الحمراء

الموضوع الثانى

١٣٧ـ عملية التبريد

وكما يوجد حمامات تسخين توجد أيضا حمامات تبريد خصوصا لبعض التفاعلات المنتجة لكمية كبيرة من الحرارة أو إذا اقتضت الحالة درجات حرارة منخفضة. ومن أبسط ما يستعمل فى ذلك الثلج المجروش الذى يخفض درجة الحرارة

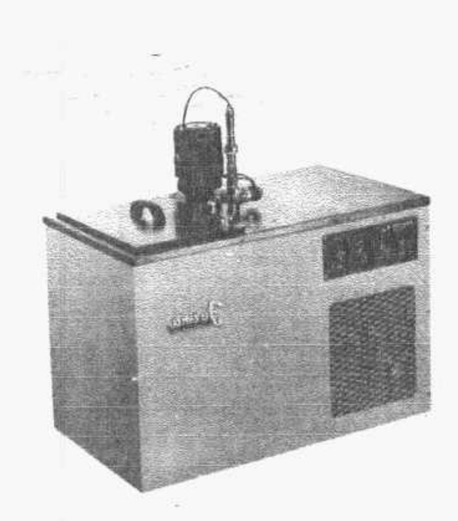
إلى ٥ْم ويجب أن يكون الثلج صغير القطع جدا . ويحتوى على بعض الماء ليمكن من الاتصال التام بين الدورق وبين الثلج حتى يتم التبريد بدرجة جيدة ، كما يحسن تحريك الدورق داخل الحمام من وقت لآخر . وفى حالة درجات الحرارة الأقل من الصفر، يمكن استعمال خليط متجانس بقدر من الثلج والملح (جزء واحد من ملح الطعام وثلاثة أجزاء من الثلج المجروش) مثل هذا الخليط يعطى درجة حرارة تصل إلى -٢٠ْم

ولدرجات حرارة -٤٠ْم - ٥٠ْم يعمل مزيج من خمسة أجزاء من كلوريد الكالسيوم المتبلور ($CaCl_2-6H_20$) مع ٥, ٣ إلى ٤ أجزاء من الثلج المجروش .

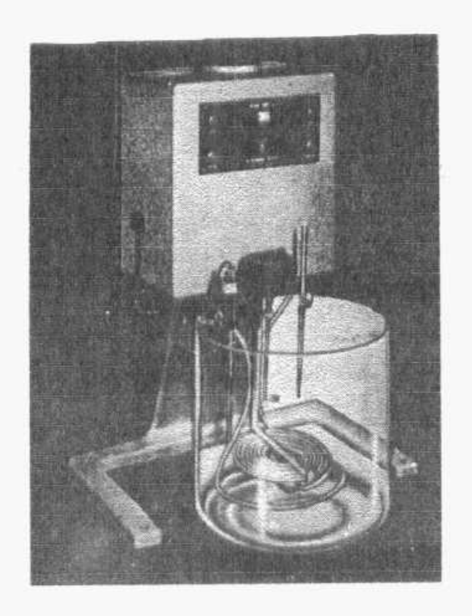
وإذا كان الثلج غير متيسر يمكن مزج جزء من كلوريد الأمونيوم (NH_4Cl) وجزء من نترات الصوديوم ($NaNO_3$) فى جزء إلى جزئين من الماء وهذا يعطى درجة حرارة -١٥ْم - ٢٠ْم ، أما إذا مزج ثلاثة أجزاء من(NH_4Cl) فى عشرة أجزاء من الماء فإن هذا يخفض درجة الحرارة إلى -١٥ْ م . أما إذا مزج جزء من ثيوكبريتات الصوديوم المتبلورة ($Na_2S_2O_3 - 5H_20$) فى عشرة أجزاء من الماء فأن هذا يخفض درجة الحرارة إلى - ١٣ ْم .

ويستخدم ثانى أكسيد الكربون الصلب (الذى يسمى باسم الثلج الجاف) فى الكحول أو مزيج من كميات متساوية من الكلوروفورم ورابع كلوريد الكربون ليعطى درجة حرارة حتى -٥٠ْ م فإذا اعمل خليط جيد المزج من Co_2 الجاف والمذيبات العضوية تنخفض درجة الحرارة إلى- ٧٢ْم مع كحول الإيثايل ،-٧٧ ْم مع ثانى إيثايل الايثير أو الكلوروفورم أو الاسيتون . ويمكن إجراء عملية التبريد فى ترموس زجاجى أو نحاسى للاحتفاظ بدرجة الحرارة المنخفضة مدة طويلة .

و تستخدم للتبريد اجهزة تبريد تفى بالغرض المطلوب مثل الثلاجات و المبردات الكهربية و المجمدات (الديب فريزر) كما تستخدم ايضا مبردات من الحمامات المائية الباردة العادية (الثابتة) شكل (١١٣) او الدوارة (ذات الدورة المتحركة) شكل (١١٤) .



شكل(١١٣) جهاز تبريد مائى ثابت



شكل (١١٤) جهاز تبريد مائى دوار

الموضوع الثالث

١٣٨ ـ الترسيب

هو ترسيب العنصر المراد تقديره على صورة عديمة الذوبان أو قليلة الذوبان جدا فى وسط الترسيب ، حتى لا يفقد منه بالترشيح كمية تسبب خطا اكبر من المسموح به فى عملية الوزن .

ولضمان الترسيب الكامل يجب مراعاة النقط التالية .

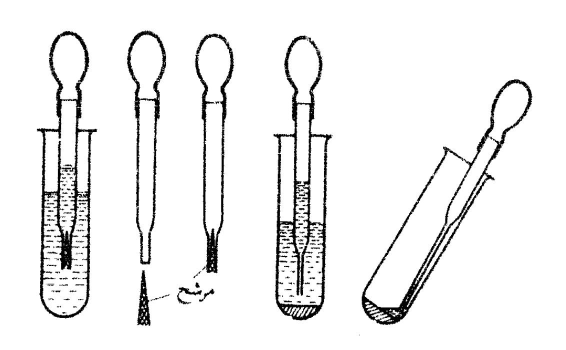
(١) يكون الترسيب عادة فى محاليل مخففة

(٢) تضاف المحاليل ببطء مع التقليب حتى يتكون الراسب على هيئة حبيبات كبيرة

(٣) إذا كان الترسيب على الساخن فيجب رفع درجة حرارة إحدى المحاليل الى قرب الغليان ، وذلك لان الغليان يعوق الترسيب

(٤) يترك الراسب مدة كافية لتمام الترسيب ، وذلك بوضعه على حمام مائى فترة من الزمن .

(٥) إذا كانت المادة المرسبة تحتوى على رواسب أخرى غير مرغوبة ، يذاب فى مذيب مناسب ، ثم يعاد ترسيبه .



الشكل(١١٥) فصل المحلول عن الراسب بواسطة الماصة

الموضوع الرابع

١٣٩ ـ النقل الكمى

المقصود به نقل المادة المراد نقلها نقلا كميا بمعنى اتخاذ الإجـراءات التـى تضمن نقل جميع هذه المادة تماما من أناء الى آخر باستعمال الماء المقطـر أو غـيرة من محاليل الغسيل .

فمثلا عند اخذ عينة على زجاجة الساعة أو زجاجة الوزن ويـراد نقلـها كميا الى كأس أو دورق معيارى عليه قمع زجــاجى يتـم تفريـغ محتوياتـها مـن المادة الجافة من وعاء الوزن ثم تغسل زجاجة الساعة بالماء المقطر واستقباله فـى كأس أو قمع ، وإذا كانت المادة متبلـورة فيمكـن الطـرق عليـها خفيفـا بقضيـب زجاجى وخاصة إذا لم يكن من المفروض إضافة الماء إليها كما فى شكل (١١٦).

ويجب فى حالة استخدام قمع فوق دورق معيارى ان يكون قطره اكبر من قطر زجاجة الساعة ، ويجب غسل القمع بالماء المقطر ايضا .

وفى حالة نقل الراســب مـن كـأس الترسـيب الى ورقـة الـترشيح فيجـب التأكد من النقل الكامل للراسب ثم غسل جدار القمع و ورقة الترشيح بعــد ذلـك ، شكل (١١٧)

شكل(١١٧) حرف الراسب من الكأس كميا





شكل(١١٦) النقل الكمى لوزنة على زجاجة الساعة

الموضوع الخامس

١٤٠ ـ المعايرة

وتعنى إضافة حجما مناسبا من محلول داخل سحاحة الى حجم معلوم داخل دورق أو غيره حتى تمام التفاعل .

ويمكن معرفة نقطة التعادل باستخدام طرق مختلفة ولما كانت عملية المعايرة هى العملية النهائية فى التحليل الكمى الحجمى ، يجب العناية التامة فى إجرائها لأن أى خطأ فيها معناه ضياع التعب والمجهود الذى سبق معاناته فى العمليات السابقة ، ولذلك يجب مراعاة الاحتياطات التالية .

(١) يفتح صنبور السحاحة ببطء بحيث يسمح بنزول المحلول نقطة نقطة ، مع رج الدورق رجا خفيفا مستمرا ، وافضل الطرق لاستخدام السحاحة ان اليد اليسرى تستعمل للإمساك بالصنبور بحيث يكون معظم الصنبور داخل اليد ، وتستعمل اليد اليمين للامساك بالدورق المخروطى ووضعه اسفل السحاحة بحيث تدخل الطرف المسحوب للسحاسة فى اول فوهة الدورق .

(٢) يجب ملاحظة اللون داخل الدورق باستمرار ، ويفضل فى حالة عمل محلول المقارنة ان يجعل بجوارك لمقارنة اللون فيهما مع ملاحظة ان يخلو المكان من الأشياء الملونة التى ينعكس لونها فى لون المحلول داخل الدورق ويخدع البصر بلون كاذب.

(٣) يجب استخدام اقل كمية من الدليـل (حـوالى نقطـة أو اثنـين) لان زيادة كمية الديل تؤثر على دقة العمل .

(٤) يجب عـدم إعـادة المحلـول بعـد وضعـة فـى السـحاحة الى زجاجـة المحلول مرة أخرى ، لان ذلك يسبب تغيير دقة ضبط قوة المحلـول مـع تكـرار هذا العمل ، ويؤدى الى أخطاء فى المعايرات التى سوف تجرى بعد ذلك .

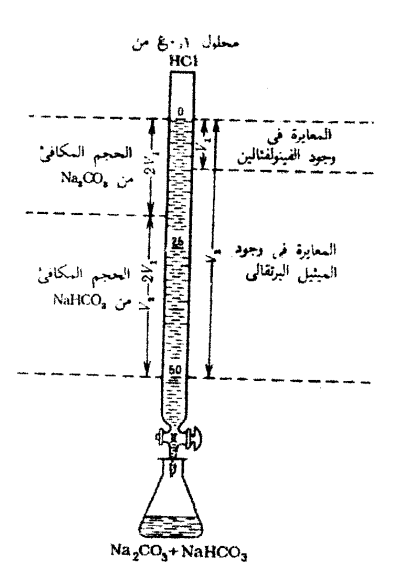
(٥) يفضل ان تبدأ فى كل عملية معايرة من صفر التدريج فى السحاحة

(٦) فى حالة المعايرات التى تتم على السـاخن ، فـان المحلـول الموجـود فى السحاحة وهو محلول بارد يقلل من درجـة حـرارة المحلـول داخـل الـدورق ،وبذلك يجب إعادة تسخين الدورق أثناء المعايرة حتى تصـل الى نقطـة التعـادل فى وسط ساخن ، كما هو مطلوب .

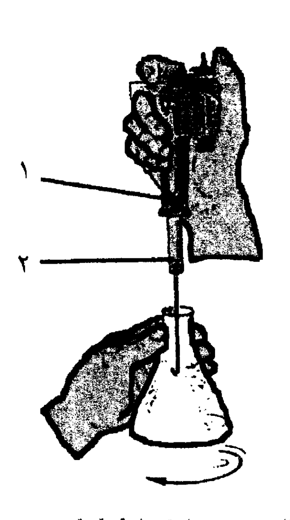
(٧) عند نهاية المعايرة يجب غسل جوانب الدورق المخروطى من الداخـل بالماء المقطر ، وذلك لإنزال القطرات العالقة بـه وهـى عـادة تكـون مـن المحلـول الغير متعادل تطايرت أثناء الرج ، وإنزالها بالماء المقطر عـادة يعيـد المحلـول الى المرحلة السابقة قليلا لنقطة التعادل ، وفى هذه الحالة يعاد إضافة المحلول مـن السحاحة للوصول الى نقطة التعادل مرة أخرى ،

(٨) عند قرب الوصول الى نقطة التعادل يفضل عـدم إنـزال المحلـول مـن السحاحة نقطة نقطة وانمـا يـنزل بنصـف النقطـة وذلـك بفتـح الصنبـور حتـى تتجمع نصف نقطة فقط ثم يقفل الصنبور عليها وهى معلقة ، وتـنزل الى الـدورق بواسطة الماء المقطر من دورق الغسيل .

تتم المعايرة بطرق عدة اشهرها باستخدام السحاحات و الدوارق المخروطية شكل (١١٨) ، كما تستخدم اجهزة معايرة رقمية بسيطة كما فى شكل(١١٩).



شكل ١١٨ مخطط معايرة المخلوط $NaHCO_3$ + Na_2CO_3 + حمض الهيدروكلوريك فى وجود كل من الفينولفثالين والميثيل البرتقالى

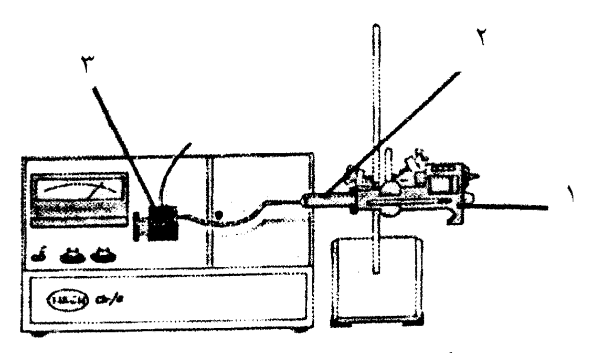


شكل(١١٩) سحاحة معايرة رقمية

١- موضح الترقيم

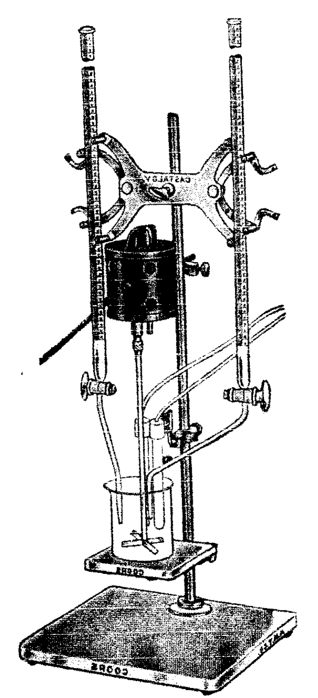
٢- الجزء الحاوى للمحلول

و فى هذه الحالات السابقة يتم التعرف على نقطة انتهاء التفاعل و بالتالى انتهاء المعايرة بواسطة الأدلة . و هذه الطرق غير دقيقة لاتساع مدى تغير الدليل ، و هناك اسلوب اخر يمكن فيه معرفة نقطة انتهاء التفاعل بواسطة قياس دركيز ايون الايدروجين (pH) و تستخدم فى ذلك معايرات رقمية شكل (١٢٠) أو عادية خاصة كما فى شكل(١٢١) .



شكل(١٢٠) معايرة باستخدام قياس Ph

١ - معاير رقمى ٢- اسطوانة ا:



شكل (١٢١)
المعايرة مع التقليب بمقلب كهربى وقياس نقطة التعادل بجهاز قياس تركيز pH

الموضوع السادس

١٤١ ـ التحضين

المقصود بهذه العملية ضبط درجة حرارة سائل على درجة ثابتة لمدة طويلة ، وغالبا ما تكون هذه الدرجة اقل من ١٠٠ مْ ، وخاصة الدرجة اللازمة لحياة الكائنات الحية (٣٥-٤٠مْ) ولذلك تراعى احتياطات معينة لضمان ثبات درجة الحرارة واستمرارها ومن ذلك استخدام حمامات الماء أو الهواء أو الاثنين معا مع استخدام التسخين بمصدر كهربى مع الضوابط الحرارية (ثرموستات) شكل (١٠٣ ، ١٠٤)

الموضوع السابع

ـ التجفيف

١٤٢- مقدمة

عملية التجفيف يقصد بها التخلص من المذيب غير المرغوب فيه سواء كان مختلطا بمذيب آخر أو بمادة صلبة ، وتجرى عملية التجفيف بطرق عدة تختلف باختلاف المذيب المراد التخلص منه والمادة أو المخلوط الذى يراد تجفيفه والغرض من عملية التجفيف .

وقد يكون المراد بعملية التجفيف تنقية العينات أو تنقية المحاليل المستخدمة فى التحليل وقد تجرى عملية التجفيف لمجرد التخلص من الماء أو المواد المشابهة لا مكانية طحن واعدد العينة بوسيلة سهلة ميسرة فى المعمل مثل الطحن .

أولا": التجفيف للتخلص من الماء

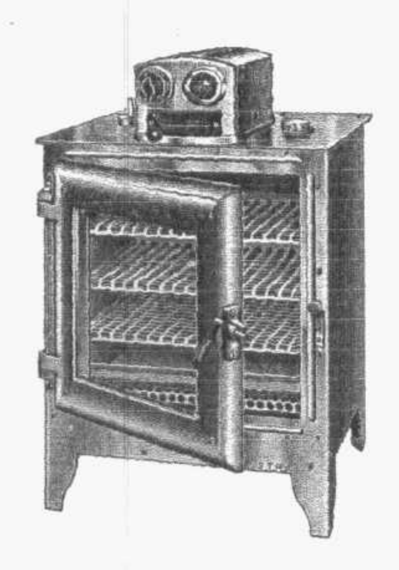
١٤٣ـ التخلص من الماء فى المواد ألصلبة أو الزيوت

ويتم ذلك بتسخين المادة الرطبة بطريق غير مباشر فى أفران خاصة على درجات ومدد مختلفة تختلف باختلاف المادة المراد تجفيفها والغرض من التجفيف ، وبصفة عامة تجفف المواد المتبلورة للتخلص من ماء التبلور على درجات بين ١٢٠ – ١٥٠ مْ وتجفف المواد الأخرى على درجات من ١٠٠ – ١٠٥مْ وخاصة التى لا يخشى من تلفها بالحرارة والتى لا تزيد نسبة الرطوبة بها عن ٢٠ ٪ .

وتجفف المواد التى يخشى من تلفها على درجات اقل (٦٠– ٧٠مْ) وإذا زادت نسبة الرطوبة فقد يتم التجفيف تحت ضغط مخلخل وقد تستخدم مروحة لشفط الهواء الرطب من فرن التجفيف (شكل ١٢٢ ، ١٢٣).

١٤٤ـ التخلص من الماء فى السوائل

وغالبا ما تجرى هذه العملية للتخلص من آثار الماء فى المذيبات العضوية قبل عملية الاستخلاص ، والواضح انه فى مثل هذه الحالة لا يمكن اللجوء الى التبخير لان المذيبات العضوية تتبخر على درجات اقل من درجة تبخير الماء.



شكل (١٢٢) افران التجفيف
لطرد الماء من المواد الصلبة



شكل (١٢٣) افران تجفيف تعمل بالهواء المخلخل

وقد يكون من الأصوب فى بعض الأحيان تنقية هـذه المذيبـات العضويـة بإعادة تقطيرها كما سيأتى فى عملية التقطير لكن فـى الكثير مـن الأحيـان يتم تجفيف تلك المذيبات باستخدام مواد نازعة للماء لا تتفاعل مع المذيب العضـوى المراد تجفيفه ، ومن أمثلتها :

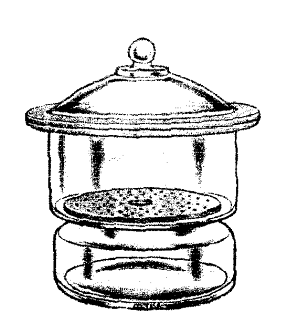
كربونـات الصوديـوم اللامائيـة و أيـدر وكسـيد الصوديـوم وايدروكسـيد البوتاسيوم وكلوريد الكالسيوم وغيرهما .

يمكن تجفيف الأثير والأثير البترولى بأسلاك وشرائح رقيقة مـن الصوديـوم وتجفيف الكحولات بغليها مع الماغنسيوم واليود ثـم إعـادة تقطيرهـا أو بغليـها مع الصوديوم ، سكسينات الايثايل ثم التقطير.

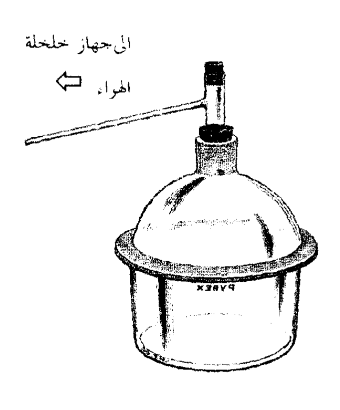
١٤٥ ـ التخلص من الماء بغير التسخين

ويتم ذلك بوضع المادة المراد تجفيفها فى مجفف زجاجى شكل (١٢٤) وهو يتكون من فجوتين أو طابقين بينهما شبكة أو ارفف ذو ثقوب توضع عليه فى الطابق العلوى المادة المراد تجفيفها أو حفظها جافة بعيدا عن الرطوبة الجوية وذلك على شكل طبقة رقيقة فى علب خاصة مسطحة ويوضع فى الطابق السفلى مادة ماصة لبخار الماء مثل كلوريد الكالسيوم .

و يمكن ايضا خلخلة جو المجفف لزيادة كفائة التجفيف كما فى شكل (١٢٥)



شكل(١٢٤) مجفف باستخدام المواد النازعة للرطوبة



شكل (١٢٥) مجفف يعمل بتفريغ الهواء

ثالثا: التجفيف للتخلص من المذيبات الأخرى

١٤٦ ـ فى المواد الصلبة أو الزيوت

يتم ذلك بالتسخين الهادئ غير المباشر فى أفران التجفيف ، مع ضبط درجة الحرارة على درجات منخفضة حسب درجة غليان المذيب المراد التخلص منه .

١٤٧ ـ فى المواد السائلة والمذيبات الأخرى

ويتم ذلك بالتقطير التجزيئى أو العادى وسيأتى شرحه فى الفصل الخامس .

الموضوع الثامن

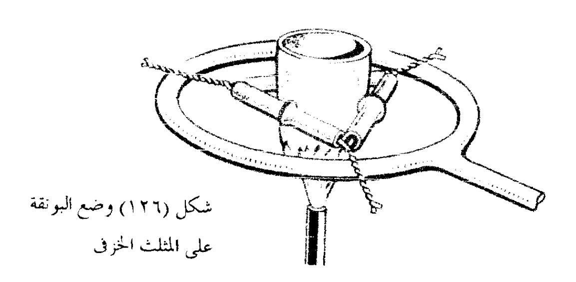
١٤٨ ـ الحرق

يقصد بعملية الحرق التخلص من المادة العضوية بالأكسدة بواسطة الأكسجين الجوى برفع درجة حرارتها الى درجة عالية (٦٠٠ – ٨٠٠ مْ) فى جو من الأكسجين .

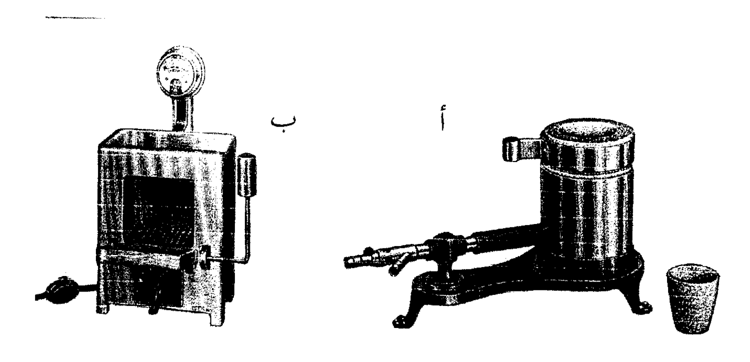
والهدف من الحرق هو التخلص من المادة العضوية للحصول على الرماد المحتوى على العناصر المعدنية التى كانت بالمادة الأصلية بهدف تقديرها على صورة عنصرية .

وقد تتم هذه العملية بغير عملية الحرق بالتسخين مـع حمـض قـوى مثـل حمض البيروكلوريك وتسمى فى هذه الحالة بعملية الهضم .

ويتم الحرق باللهب المباشر بوضع المادة العضوية داخـل بوتقـة (جفنـة) من الخزف أو المعدن وتوضع على لهب بنزين باستخدام مثلث خزفـى كمـا فـى شكل (١٢٦) ، أو بوضع البوتقة فى فرن احتراق شكل (١٢٧).

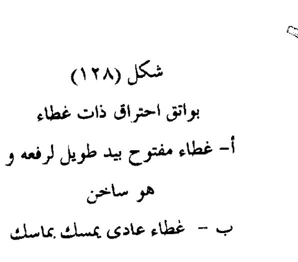


شكل (١٢٦) وضع البوتقة على المثلث الخزفى



شكل (١٢٧) أ - فرن بواتق ب - فرن لافح

وعندما تستخدم البواتق للحرق لابد من استعمال بواتق ذات اغطية كما فى شكل (١٢٨) حتى لا تتطاير بعض العينة اثناء عملية الحرق .





شكل (١٢٨)
بواتق احتراق ذات غطاء
أ- غطاء مفتوح بيد طويل لرفعه و هو ساخن
ب - غطاء عادى يمسك بماسك

الموضوع التاسع

١٤٩ـ التحميص

يقصد بعملية التحميص رفع درجة حرارة المادة الى درجة عالية تزيد عن ٦٠٠ْم قد تصل الى ١٠٠٠ْم حسب الأحوال وذلك بلهب مباشر أو فى أفران لافحة . والهدف من عملية التحميص يختلف عن عملية الحرق فالحرق مرهون بوجود المادة العضوية المراد أكسدتها وتطايرها والتحميص هو رفع درجة الحرارة سواء كانت العينة محتوية على مادة عضوية فتتطاير وتحترق أو كانت خالية منها فلا تتأثر ، وقد يكون الهدف من التحميص تغيير الشكل البلورى للمادة أو تحويلها الى مركب كيميائى ثابت .

والهدف من عملية التحميص يختلف من عملية الى أخرى ، فإذا كان الغرض هو التخلص من المادة العضوية إذا احتمل وجودها كما هو الحال فى تحميض الاسبوستوس ترفع درجة الحرارة الى ٦٠٠-٨٠٠ْم، وإذا كان الغرض هو

التأكد من تحول المركبات الموجودة فى العينة أو الراسب الى مركب ثابت بعينه قد يرفع الحرارة الى اكثر من ذلك أو اقل .

وقد يكون الهدف من التحميص تحويل بعض الأملاح غير الثابتة الى أملاح ثابتة تستخدم فى عمل المحاليل القياسية الأولية كما يحدث عند تحميص كربونات الصوديوم للتخلص من البيكربونات ان وجدت ويتم ذلك على درجة ١٢٠ْم لمدة ساعة.

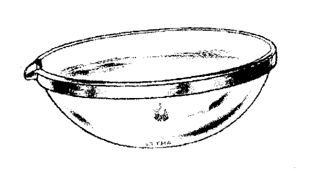
وتتم عملية التحميص بنفس أسلوب عملية الحرق إلا ان عملية الحرق يتم فيها تأكسد المادة العضوية تماما وتتحول الى ثانى أكسيد الكربون وبخار الماء ويصحب ذلك نقص كبير فى الوزن ، وما يتبقى يسمى عادة بـ "**الرماد**"

فى حين ان عملية التحميص لا يكون الغرض منها بالضرورة التخلص من المادة العضوية وقد يحدث فيها التأكسد أو غيره من التفاعلات وعادة لا يصاحبها نقص شديد فى الوزن .

الموضوع العاشر

١٥٠ - التبخير

الغرض من عملية التبخير التخلص من الماء أو المذيب من المحلول بغليانه فى جو الحجرة للحصول على المادة المذابة ، وقد يكون الهدف من التبخير مجرد عملية التجفيف وقد يكون الهدف تركيز المحاليل .



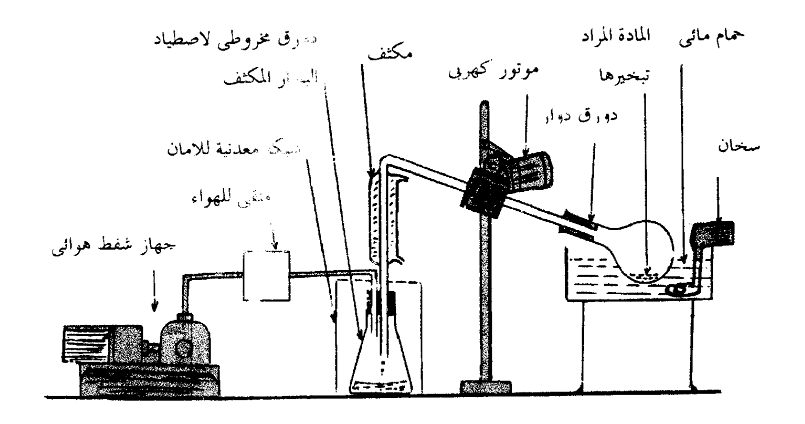
شكل(١٢٩)جفنة تبخير

و يجـرى التبخـير فـى بواتـق التبخـير علـى حمامـات رملية او مائية او اسبستوس وقد تستخدم للتبخير اطباق مفلطحـة ذات حيز مفتوح متسع كما فـى شكل (١٢٩)

و قد نلجأ لإجراء عملية تبخير لسائل مع الحفاظ على المـادة المذابـة فيـه من الحرارة أو الأكسدة فـى الهـواء و يتم ذلـك فـى أجـهزة تبخـير تحـت جـو مخلخل تدور فى حمام مائى كما فى شكل (١٣٠ ، ١٣١)



شكل(١٣٠)
المنظر العام لجهاز التبخير مع التسخين و التفريغ و الدوران



شكل (١٣١) رسم تخطيطى لجهاز تبخير تحت التفريغ و التسخين و الدوران

الموضوع الحادى عشر

١٥١ ـ الغليان

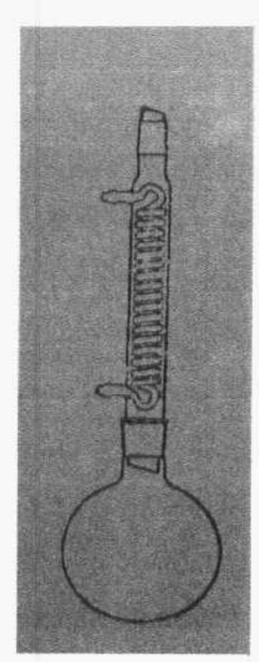
عملية الغليان هى تسخين السائل أو المحلول برفع درجة حرارته حتى الدرجة التى يتحول فيها السائل أو المذيب فى المحلول الى الحالة الغازية (بخار) ، وتسمى درجة الحرارة هذه بنقطة الغليان .

وعملية الغليان إذا تمت فى الجو العادى أو تحت تفريغ كانت ذات فائدة كبيرة فى عملية التجفيف ،ولكن كما ان لعملية الغليان فائدة فقد تكون مشكلة يجب الاحتيال عليها إذا كان المقصود هو رفع درجة حرارة المحلول الى نقطة الغليان أو قريب منها مع ثبات تركيز المحلول طوال عمليات التسخين .

وفى هذه الحالة لا يصلح التسخين فـى جـو الغرفـة ، أو تحـت ظـروف الضغط العادى لان التسخين المستمر لدرجة الغليان أو قريب منه سوف يؤدى الى تبخر المذيب وبالتالى تقل كمية المذيب فى المحلول فيزداد تركيزه وهذه نتيجـة غير مرغوبة ولتلافى ذلك نلجأ الى أحد طرق ثلاث :

(١) الغليان فى جو الحجـرة مـع إضافـة كميـة مـن المذيـب الساخن الى المحلول من حين الى آخر كلما نقص حجم المحلول بسب التبخير .

(٢) الغليان فى ظروف الضغط الجوى مع استعمال مكثـف عـاكس شكـل (١٣٢) ، حيث يتم تكثيف البخار المتصـاعد وأعادتـه مـرة أخـرى الى المحلـول للمحافظة على حجمه ثابتا


شكل(١٣٢) الغليان مع التكثيف

(٣) التسـخين تحـت ضغط عالى وبذلك ترتفع درجـة حرارة المحلول دون ان تتصـاعد الأبخـرة بسـبب الضغـط العـالى الواقع عليها ، ويتم ذلك بوضع المحـاليل المـراد تسـخينها الى درجة الغليان فى أوانـى شديـدة التحمل مغلقة ، وعندمـا يتبخـر جـزء ضئيـل مـن السـائل فـى الحيز الهوائى الصغير فوق سطح

السائل يرتفع ضغطه على سطح السائل لثبات الحجم فيتوقف تصاعد البخار أثناء عملية التسخين ويظل حجم المحلول ثابتا .

ومن الأمثلة الشائعة لذلك الاتوكلاف حيث يتم رفع درجة حرارة الماء الى درجات تصل الى ١٥٠ْم تحت ضغط عالى لبخار الماء وكذلك هضم البروتين بواسطة حمض الهيدروكلوريك فى امبولات زجاجية مغلقة .

الموضوع الثانى عشر

النقل القياسى

١٥٢ - الأوانى المعيارية

هو عملية نقل حجم معلوم من سائل أو محلول من وعاء تحليلى الى آخر . وسبق ان علمنا ان أدوات المعايرة (الأوانى المعيارية) ثلاثة أنواع :

(١) معايرة حجم سائل لا يعلم مقداره ويستهلك أولا بأول فلا يمكن الحصول عليه مرة واحدة كما هو الحال عند معايرة حجم معلوم بحجم غير معلوم من محلول آخر . ويستخدم لذلك ما يعرف بالسحاحات وتسمى هذه العملية المعايرة وقد سبق ذكرها .

(٢) معايرة حجم عن طريق تزويد حجم آخر معلوم أو غير معلوم الى حجم معلوم وتسمى الأوانى المستخدمة لذلك بالدوارق المعيارية وتسمى هذه العملية عملية التخفيف

(٣) معايرة حجم معين بنقله من إناء الى آخر وتسمى هذه العملية بالنقل القياسى ، وتسمى الأدوات المستخدمة بأدوات النقل القياسى ، وهى تختلف باختلاف الدقة المطلوبة للقياس ، وهى تنقسم أساسا الى أربعة أنواع :

(أ) **المخابير المدرجة**

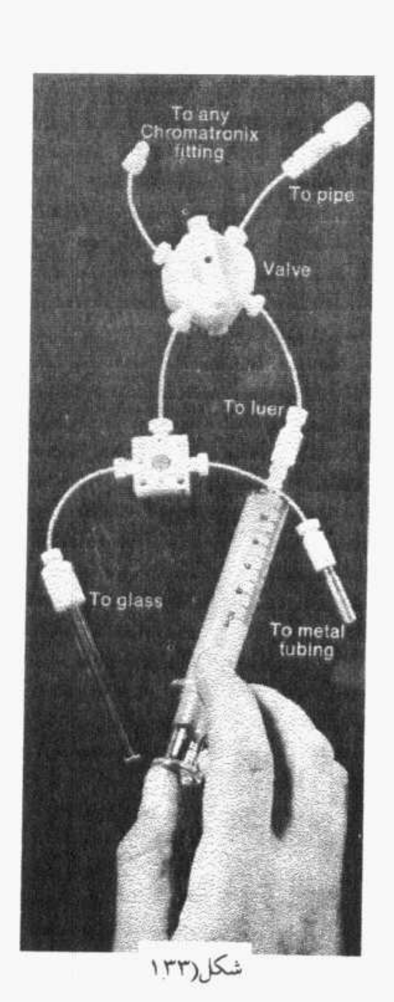
للقياس التقريبى غير الدقيق وخاصة الأحماض المركزة او المواد الكاوية أو الحارقة أو السامة .

(ب) **القطارات** :

للقياس التقريبى للحجوم الصغيرة جدا

(ج) **المحاقن** :

وتستخدم للنقل القياسى الذى لا يتطلب الدقة العالية، او إذا أريد إدخال المحلول القياسى الى الأنابيب الدقيقة فى أجهزة القياس الأوتوماتيكية شكل(١٣٣).



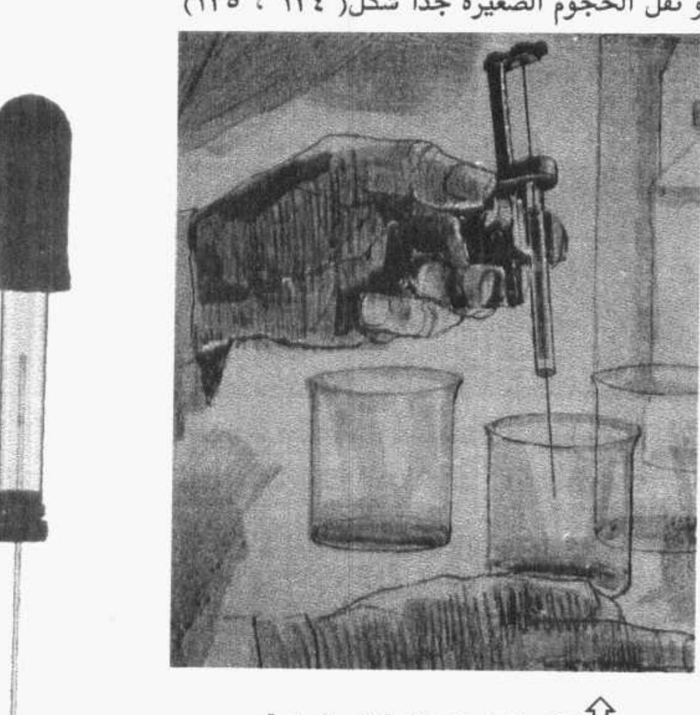
شكل(١٣٣)

(د) **الماصات** : ويمكن تقسيمها الى :

١- **ماصات النقل** : وقد سبق ذكرها فـى الفصـل الأول وتسـتخدم لنقـل حجم معلوم مرة واحدة ، وكل ماصة معدة لنقل حجم معين .

٢- **ماصات قياسية مدرجة** : تستعمل لنقل أحجام مختلفة بضبط سـطح السائل فيها عند التدريج المطلوب أو قد تستخدم لنقل وتوزيع حجم معـين علـى آوانى مختلفة بحجوم مختلفة.

٣- **الماصات ذات السرنجة** : و تستخدم للنقل الدقيق و النقل مع التنقيط و نقل الحجوم الصغيرة جدا شكل(١٣٤ ، ١٣٥)



⇧ شكل (١٣٤) نقل بالماصة ذات السرنجة

شكل (١٣٥) ماصة ذات سرنجة و شفاطة كاوتشوك ⇦

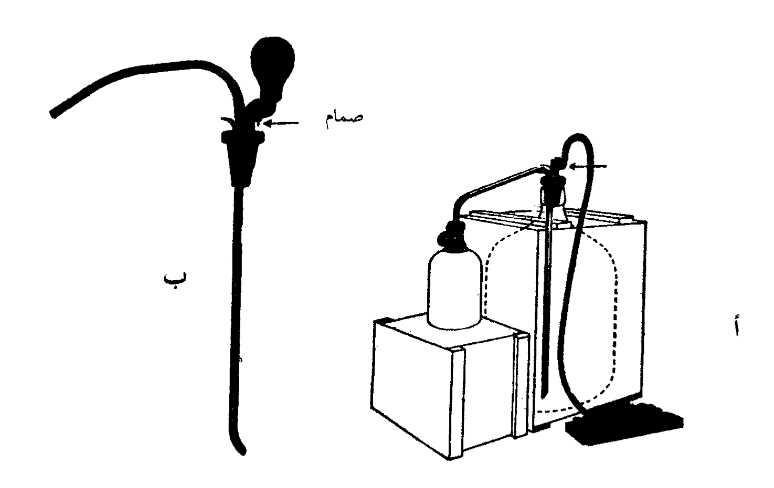
٣- الماصات الأوتوماتيكية : والضرورة التى دعت الى استخدام مثل هذه الادارات توفير الجهد والخطأ عند تكرار عملية النقل مرات عديدة فى عملية تحليليه واحدة ، أو عدة عمليات تحليلية متتالية . فقد يحتاج القائم على التحليل لنقل ١ مل مثلا من محلول معين الى المئات من انابيب الاختبار ، وبذلك تكون عملية النقل بالمصات التقليدية عملية مرهقة للغاية ، فضلا عن احتمال الخطأ المتكرر فيها لذلك ابتكرت الماصات الأوتوماتيكية حيث يمكن ضبطها على حجم معلوم وتستعمل بمجرد الضغط عليها نقل أو تحريكها على نقل هذا الحكم بالضبط فى كل مرة بدون تدخل من الإنسان فى الضبط مرة أخرى ومنها نوعان :

١٥٣ - أولا : مضخات التوزيع : Dispenser pumps

وتستخدم لنقل الحجوم الكبيرة نسبيا وبدقة قليلة وهى تعتبر شبيهة بالمخابير من حيث الدقة والحجوم التى يمكن نقلها بها إلا إنها سريعة وموفرة للجهد والخطأ - ومنها :

* **موزعة الأحماض** (Acid Dispenser) لنقل حجوم تقريبية من الأحماض بطريقة آمنة شكل(١٣٦ ، ١٣٧).

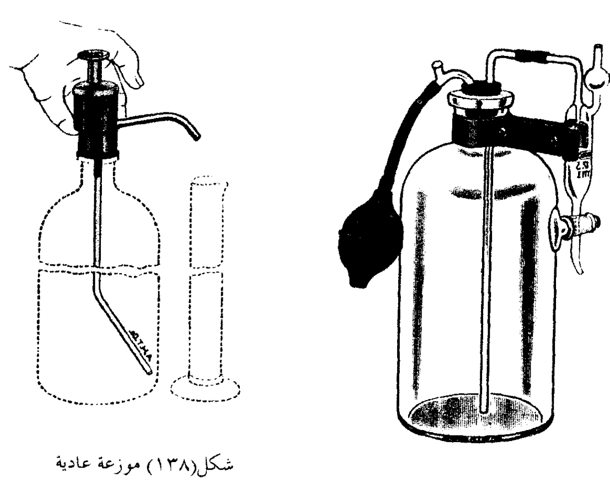
** **الموزعة العادية** : وهى اكثر دقة من السابقة وتستعمل لنقل الحجوم التى لا تتطلب دقة عالية من المحاليل العادية شكل (١٣٨) .



شكل(١٣٦) موزعة احماض

أ -لنقل الاحماض من الجمدانات الكبيرة(الكبس بالرجل)

ب- للنقل من الزجاجات و الكبس باليد



شكل(١٣٨) موزعة عادية

شكل (١٣٧) موزعة احماض

١٥٤ - ثانيا : الماصات الأوتوماتيكية الدقيقة :

وهى كما فى الشكل (١٣٩) قابلة للضغط لنقل ١ ميكرو لتر فأكثر ولكل منها مدى للحجم الممكن نقلها بها فتكون :

من ٥-٥٠ ميكرولتر والتى تليها

من ٢٠- ٢٠٠ ميكرولتر وتليها

من ١٠٠ - ١٠٠٠ ميكرولتر



شكل(١٣٩)
الماصة الاتوماتيكية الدقيقة

وتمتاز هذه الماصات بالدقة والسرعة وعدم الحاجة الى الغسيل عند نقل محاليل أخرى غير التى كانت تستعمل فيها لو إذا تتم عملية نقل الحجم المطلوب من خلال جزء من البلاستيك يركب على قمة الماصة يسمى (Top) يختلف لونه عادة باختلاف الحجوم الثلاث للمسات ، ويغير هذا الجزء نهائيا عند الانتقال من محلول الى آخر .

١٥٥ ـ التخفيف

وهي عملية تتم بإضافة المذيب الى المحلول الأكثر تركيزا للوصول الى حجم معلوم أقل منه تركيزا ويتم ذلك كما سبق ذكره فى أوعية خاصة تسمى الدوارق المعيارية .

الموضوع الرابع عشر

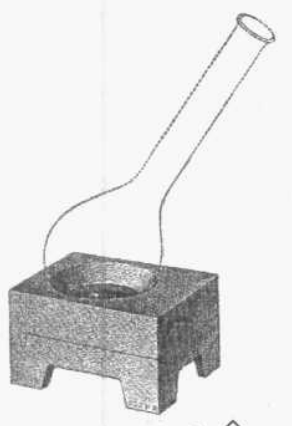
١٥٦ ـ الهضم DIGESTION

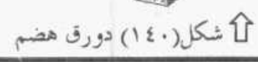
وهى عملية يقصد بها تحليل المواد العضوية بفك الروابط التى تربط ذراتها بروابط عضوية وتحرير العناصر المعدنية من روابط الكربون العضوية . ويتم ذلك بأكسدة المادة العضوية بمؤكسدات قوية فيتأكسد الكربون الى ثانى أكسيد الكربون ويتأكسد الأيدروجين الى الماء ويتحرر الباقى من العناصر حيث يتحد ببقايا المادة المؤكسدة أو بمواد أخرى تضاف للحصول عليها فى صور ثابتة .

ومن اشهر المواد المستخدمة فى هضم المواد العضوية :

حمض الكبريتيك : وهو عامل مؤكسد ولكن يحتاج الى ان يستخدم بدرجات تركيز عالية وبرفع درجة الحرارة للغليان ولمدة طويلة.

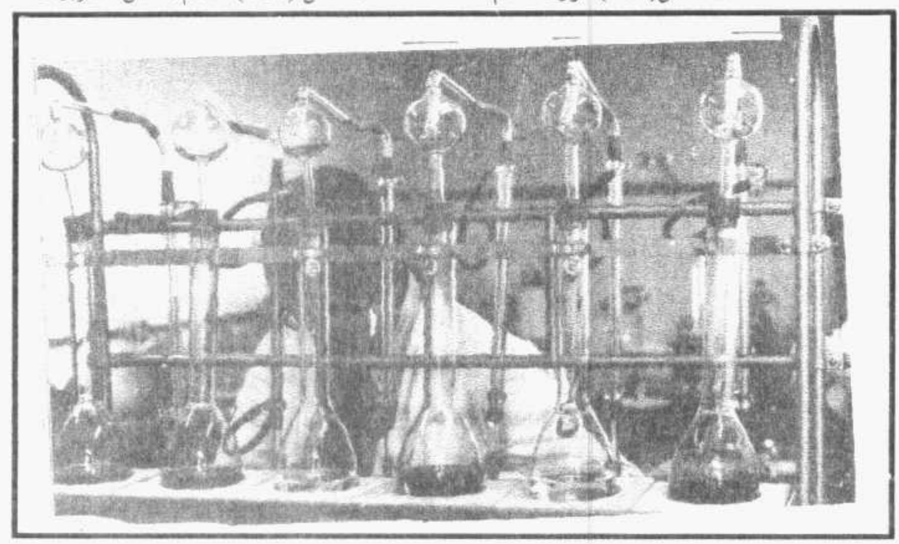
وعـادة تجـرى عمليـة الهضـم بالغليـان مـع حمـض الكـبريتيك فـى دوارق خاصـة تسمى دوارق كلداهل شكل(١٤٠ ، ١٤١)





⇧ شكل(١٤٠) دورق هضم

⇩ شكل (١٤١) الهضم بحمض الكبريتيك



حمض البيروكلوريك :وهو عامل مؤكسد قوى جدا ويستخدم لهضم المواد العضوية حتى فى التركيزات المنخفضة منه وعند درجات حرارة اقل من الحمض السابق .

الموضوع الخامس عشر

الانحلال HYDROLYSIS

١٥٧ - مقدمة

عملية الانحلال يقصد بها انحلال المواد العضوية الحيوية المعقدة التركيب الى وحداتها العضوية الاساسية بفك الروابط الحيوية التى تربط وحداتها وإبقائها على الحالة العضوية والحفاظ على الوحدات المتكونة منها . ومن أمثلة ذلك تحلل البروتينات الى أحماض أمينية وتحلل النشا والسيليلوز الى جلوكوز وتحلل الدهون الى أحماض دهنية وجلسرين وهكذا . ويتم ذلك بالطرق التالية :

١٥٨ - أولا : الغليان

و ذلك بغليان المادة مع أحماض أو قلويات معدنية قوية سواء تحت الضغط الجوى أو تحت ضغط عالى . وسواء فى جو الحجرة أو بمعزل عن الأكسجين . وهذه الطريقة هى الأكثر شيوعا فى تحليل البروتينات بتحويلها الى أحماض أمينية شكل (١٤٢)، ويستخدم فيها واحدة من المواد التالية :

(١) حمض الايدروكلوريك ٦ عيارى

(٢) حمض الكبريتيك ٨ عيارى

وذلك بغليان المادة العضوية بما يعادل من ٥–١٠ أضعاف وزنها من أحـد هذيـن الحمضين لمدة من ٦ الى ٢٤ ساعة .

(٣) حمض الايدرويوديك

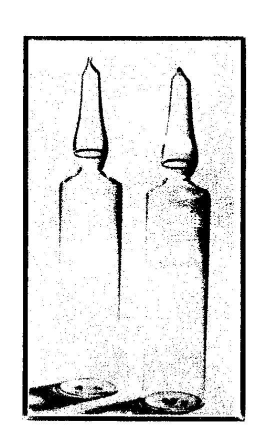
(٤) خليط من حمض الفورميك والهيدروكلوريك

(٥) حمض البيروفورميك

(٦) حمض الاكساليك المشبع

(٧) ايدروكسيد الباريوم المشبع

(٨) ايدروكسيد الصوديوم ٥ عيارى



شكل(١٤٢) انابيب الحلال تغلق بحيث يتم الانحلال بعيدا عن الهواء

١٥٩ - ثانيا : المعاملة ببعض أحماض السلفونيك طويلة السلسلة ، مثل :

1- Sulphosalicyclic acid
2- p-Toluenesulphonic acid
3 - Mercaptoethane sulphonic acid
4- Diphenylbenzene sulphonic acid
5- Cetylsulphonic acid

١٦٠ - ثالثا : المعاملة بالأنزيمات الهاضمة

وهى اكثر استخداما مع هضم النشا والدهون و البروتينات و من امثلتها :

التربسين ، الكيموتربسـين ، الببسـين ، البـابين ، الكربوكسـى ببتيديـز (أ ، ب) ،الأميليز ، الليبيز ،الاستريز ، السليوبيز ، السليوليز ، و غيرها.

الفصل الخامس

عمليات الفصل و التنقية

الموضوع الأول : عمليات فصل بسـيطة

الموضوع الثانى : التجمـــــــيع

الموضوع الثالث :الترشـــــيح

الموضوع الرابع : الطرد المركـزى

الموضوع الخامس : التقطـــــير

الموضوع السادس : الاســـتخلاص

الموضوع السابع : الفصل الكروماتوجرافى

١٦١- مقدمة

عمليات الفصل أو عمليات التنقية كثيرا ما تجرى فى التحليل الكيماوى ، أما لفصل المخاليط العضوية والحيوية قبل تقديرها وخاصة فى سوائل الجسم ومستخلصات العينات الحيوية حيوانية أو نباتية ، واما لتنقية المواد الكاشفة أو كخطوة من خطوات التحليل .

وتجرى عمليات الفصل بطرق كثيرة تختلف باختلاف طبيعة المواد المخلوطة ، والهدف المطلوب من عملية الفصل ودقة العمل وحجم العينات المتاحة وثبات المواد المراد تقديرها وهكذا .ونتحدث فى هذا الفصل عن أهم عمليات الفصل التى تستعمل فى معامل التحليل .

الموضوع الأول

عمليات فصل بسيطة

١٦٢- الفصل بالطفو Floating

قد نلجأ فى بعض الأحيان لفصل خليط صلب مختلف الكثافة باستخدام سائل كثافته وسط بين كثافة المخلوط بشرط عدم ذوبان مكونات المخلوط فيه .

وقد نستخدم لذلك الماء لفصل نشارة الخشب أو بقايا سيقان النبات (القصل) عن عينة من الحبوب أو مجروشها أو مطحونها ، وقد يستخدم الكلوروفورم وكثافته اثقل من الماء لفصل الشوائب عن عينات العلف .

١٦٣ - الفصل بالترويق Sedimentation

وتستخدم عملية الترويق لفصل المواد الصلبة غير الذائبة فى سائل عن ذلك السائل وتتم عملية (الترويق) بترك المخلوط أو المعلق ساكنا فى آنية مستطيلة الارتفاع ، فتترسب المواد الصلبة غير الذائبة بفعل الجاذبية الأرضية ويمكن بعد ذلك التخلص من السائل الرائق فوقها (شكل ١٤٣) ثم تجفيف الجزء الباقى أو إعادة ترسيبه مرة أخرى وهكذا .

وتجرى عملية الترويق إذا لم تكن عمليات الفصل الأخرى مناسبة وكثيرا ما تكون عملية الترويق غير دقيقة للفصل الكمى ولكنها مهمة فى الفصل الوصفى أو فى التحاليل الكمية التى لا تتطلب الدقة العالية .

وقد تجرى عملية الترويق على المواد العضوية كما يحدث لفصل كرات الدم الحمراء مع الجلطة عن سيرم الدم وقد تجرى على المواد غير العضوية لفصل المواد الثقيلة من العينات التى تكون شوائب غير مرغوب فيها مثل فصل حبات الرمل عن عينات المواد الغذائية والأعلاف ، وقد تجرى كخطوة أثناء عمليات التحليل بتكوين راسب نتيجة تفاعل ما .

١٦٤ - الفصل بالذوبان Solution

لفصل مخلوط مادتين باستخدام سائل يذيب إحداهم ولا يذيب الأخرى مثل فصل مخلوط من النشا والسكر المطحون باستخدام الماء البارد فيذوب السكر ويتعلق النشا الذى يفصل بالترويق او الطرد المركزى او الترشيح و نحصل على السكر بالتبخير.

وكذلك فصل مخلوط كربونات الكالسيوم وكربونات الصوديوم باستخدام الماء فتذوب كربونات الصوديوم ولا تذوب كربونات الكالسيوم .

١٦٥ - الفصل بتكوين المملغم

ومثال ذلك فصل تراب الذهب من الطين والصخور بطحنها مع الزئبق فيتكون مملغم الذهب مع الزئبق الذى يفصل بكثافة عالية ويزال التراب والطين الذى يطفو فوقة .

١٦٦ - الفصل الكهربى Electric seraration

وتعتبر هذه الطريقة طريقة تحليل كيميائى فيزيقى ، وطريقة فصل وطريقة وزنية فى نفس الوقت ، ويتم فيها امرار تيار كهربى ذو قوة دفع وجهد معلومة تحسب بدقة لكل مادة ، وذلك فى محلول من المادة المراد تقديرها وبوضع قطبين كهربيين فى هذا المحلول أحدهما (الذى سوف يتم الترسيب عليه) قد سبق وزنه بدقة وعند امرار التيار الكهربى يتجه الفلز المراد تقديره الى هذا القطب السالب ويترسب عليه حتى يتم ترسيب جميع الفلز من المحلول .

وعند ذلك يتغير الثبات الكهربى للدائرة فيستدل منه على تمام الترسيب حيث يرفع القطب السالب ويعاد وزنه بعد غسله وتجفيفه ، وتكون الزيادة فى وزنه هى كمية الفلز المرسب عليه الموجود بمحلول العينة .

١٦٧ - الفصل المغنطيسى Magnetic separation

ويتم بفصل المواد القابلة للانجذاب المغناطيسى فى مساحيقها المختلطة بالشوائب أو المواد الأخرى بواسطة مغناطيسى كهربى قوى ، ثم إعادة تقديرها .

١٦٨ - الفصل بالبلورة Crystallization

قد نلجأ الى عملية البلورة لتنقية المواد وخاصة المشابهات الضوئية بعد فصلها أو قد نلجأ إليها لفصل مادة من مخلوط ذائب معها بتكوين راسب ثم ترشيحه وتكون عملية بلورة هذا الراسب اكثر فائدة من مجرد الترسيب ، وذلك لفصله بشكل جيد بوسائل الترشيح .

وعملية البلورة تتم بتحويل المحلول الى محلول فوق مشبع بالنسبة للمادة المراد بلورتها ، ويتم ذلك بطرق عدة منها :

(١) إذابة المادة فى السائل مع التسخين الى درجة الغليان حتى الوصول الى درجة التشبع عند درجة الغليان ، ثم يترك المحلول ليبرد فيصبح فوق مشبع بهذه المادة التى تنفصل مبلورة وتترك بقية الشوائب ذائبة فى المحلول ، حيث إنها لا تصل الى درجة التشبع .

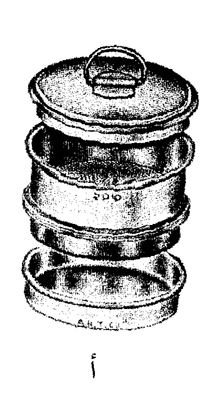
(٢) الغليان والتبخير حتـى يصبح المحلـول فـوق مشبـع بالنسـبة للمـادة المـراد فصلها ثم يترك ليبرد .

(٣) إضافة مذيب آخر الى المحلول بحيـث يكـون قـابلا لامـتزاج بـالمذيب الأول ولكن المادة المراد بلورتها تكون اقل قابلية للذوبان فـى المذيـب الثـانى مـن الأول وعنـد الإضافة تتكون عكارة نتيجة اتصال جزيئات هذه المادة التى تعد نواة لتكون البلورات .

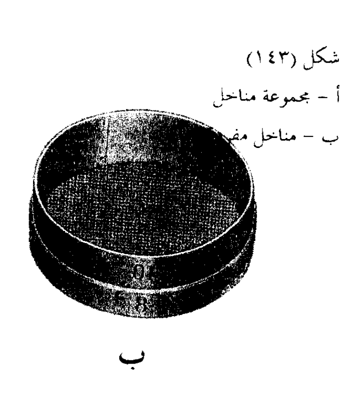
(٤) اضافة بلورات صغـيرة مـن المـادة المـراد بلورتـها فـى المحلـول لتكـون نـواة للتبللور فوقها.

١٦٩ - الفصل بالنخل Sifiting

وتتم بفصل المخاليط الصلبة مختلفة الأحجام بواسطة مناخل وهذه المنـاخل ذات ثقوب مختلفة الأقطار حسب الحاجة وقد تركب عدة مناخل متدرجة فى حجوم ثقوبها لفصل مكونات المخلوط الى أجزاء عدة حسب درجة نعومتها . شكل (١٤٣).



أ



ب

شكل (١٤٣)
أ - مجموعة مناخل
ب - مناخل مف

الموضوع الثانى

التجميع

١٧٠ - مقدمة

تطلق هذه التسمية (التجميع **Aggregation**) علـى عمليـة تسبق عملية الترويق أو الترشيح أو الطرد المركزى فى المحاليل التى تكون المادة المراد فصلها ذائبة فيها ، ولكى تتم عمليـة الفصـل بـأى مـن هـذه الطـرق فلابـد مـن تجميع جزيئات المادة المراد فصلها على صورة حبيبات كبيرة أو صغـيرة لتصبح لها كتلة كافية للتأثر بقـوة الجـذب الأرضيـة أو الطـرد مركزيـة اكـثر مـن تأثير تجاذب جزيئات المحلول السائلة ، أو ليصـير حجمـها اكـبر الى الدرجـة التـى تجعلها تحتجز بسببه فى المرشحات .

وقد يخلط البعض بين عمليات ثلاث :

عملية التجميع Aggregation و يقصد بها كما قلنا جعل المادة دقيقـة الانتشار فى سائل فى صورة متجمعة يمكن فصلها ميكانيكيا .

عملية الترويق Floating و يقصد بـه فصـل المـادة المنتشـرة فـى السـائل بسقوطها الى القاع بفعل الجاذبية .

عملية الترسيب Preciptation و يقصد بها تحول المادة من الصورة الذائبة فى المحلول الحقيقى الى صورة غير ذائبة

فعملية التجميع خاصية فيزيقية و عملية الترويق خاصية ميكانيكية و عملية الترسيب سلوك كيميائى ، و نلاحظ انه فى العليتين الاولتين يتم الفصل دون تغيير كيميائى فى المادة المفصولة فى حين هو فى العملية الثالثة لا يتم الا بتغيير التركيب الكيميائى للمادة المراد فصلها ، وتتم عملية التجميع ذاتها بطرق عديدة نذكر منها ما يلى :

١٧١ - اولا: بالترسيب

ويتم ذلك بتفاعل المادة المراد فصلها لتكوين مادة اخرى لا تذوب فى المحلول و غالبا ما تستخدم هذه الطريقة مع المواد غير العضوية ويجب ملاحظة ما يلى :

أ- يجب ان يكون الراسب عديم الذوبان فى المحلول

ب- ان يكون تركيب الراسب معروفا ، أو يمكن تحويله الى مركب معروف كيميائيا

جـ ألا يكون مركبا متراكبا عند إضافة المزيد من المادة المرسبة.

ويجب ان نفهم هنا ان عملية الترسيب كاسلوب للتجميع لا يمنع انها عملية كيميائية مستقلة عن التجميع لكنها بعد حدوثها قد تكون وسيلة فى نفس الوقت لتجميع الجزيئات المرسبة اولا باول فى صورة حبيبات كبيرة .

١٧٢ - ثانيا: بتكوين بللورات

ويتم ذلك بتكوين محلول فوق مشبع بتركيز المحلول بالتبخير أو غيره ثم تشجيع تكوين ببلورات بإضافة انويه من بللورات المادة الى المحلول فوق المشبع أو بالرج أو التقليب .

ويجب ملاحظة التخلص من حالة فوق الترسيب والترسيب المرافق حيث يتسبب عن كل منهما خطأ تحليلى كبير .

وظاهرة (**فوق الترسيب postprecipitation**) هى ترسيب يحدث على سطح الراسب الأول تكوينه . وتحدث هذه الظاهرة عند ترسيب اكسلات الكالسيوم فى محلول يحتوى على الماغنسيوم ، حيث تتكون أولا اكسلات الكالسيوم ثم تترسب عليها بعد ذلك اكسلات الماغنسيوم .

أما ظاهرة (**الترسيب المرافق costprecitation**) فتحدث بطريقتين : أما بالامتزاز على سطح الحبيبات المتجمعة أولا ، واما بحجز الشوائب الممتصة أثناء عملية نمو البللورة من الحبيبة الأولية . وهذه الظاهرة يمكن تقليل آثرها وبالتالى تقليل الشوائب المتسببة عنها بالتسخين أثناء عملية التجميع مع التقليب المستمر .

ولكى يكون التجميع جيدا تجرى عملية الأزمان (أو الاهتضام **Ageing**) حيث يترك وسط التجميع فترة من الزمن ساكنا ، فتذوب الجسيمات الصغيرة مرة أخرى ثم يعاد ترسيبها على الجسيمات الكبيرة ، وبذلك تفقد منها الشوائب التى كانت ممتزة عليها وفى نفس الوقت يكون التجميع فى صورة حبيبات كبيرة فتعطى كفاءة افضل عند الفصل الميكانيكى سواء بالترشيح أو الترويق أو الطرد المركزى .

١٧٣ - ثالثا: باستخدام المرسبات : precipitants

وذلك بإضافة مواد تكون مركبا معقدا من المادة المراد تجميعها ثم يسهل بعد ذلك فصله عنها وتنقسم هذه المرسبات بدورها الى أقسام مختلفة تبعا لتركيبها الكيماوى وطريقة فعلها والمواد التى تستخدم لها لترسيبها . واهم هذه الأقسام ما يلى :

(أ) المرسبات العضوية

وتستخدم هذه المرسبات غالبا لترسيب الفلزات . حيث يتم عند أضافتها تكوين عضوى معقد من المادة العضوية المرسبة والعنصر المعدنى ، وغالبا ما يكـون هـذا المركـب المعقد ملونا . وهذه المرسبات أما متخصصة (**sepecific**)أى لكل منها تفاعل مع فلز واحد فقط ، أو انتقائية (**selective**)تتفاعل مع عدد كبير من الفلزات ، ومـن أمثلة هذه المرسبات ما يلى :

١- الأحماض الكربوكسيلية الثنائية : مثل حمض الاكساليك . لترسيب الكالسيوم

٢- الاحماض الزرنيخية لفصل التيتانيوم والقصدير

٣- حمض البكريك لفصل البوتاسيوم من الصوديوم

٤- البنزيدين لترسيب الكبريتات واسمه وتركيبة $H_2N\text{-}C_6H_4\text{-}C_6H_4H_2N$

٥- ثنائى أمين التلوين لترسيب الكبريتات ايضا

٦- البيريدين لفصل أيونات النحاس والخارصين والكادميوم والفضة

٧- النيترون (**Nitron**) لفصل النترات .

(ب) المرسبات غير العضوية

ومن اشهر أمثلة ذلك استخدام احماض الفلزات الثقيلة و املاحها مثـل :أمـلاح النحاس والتنجستين لترسيب البروتين .

(ج) مرسبات البروتين العضوية

ومن أمثلتها :**حمض ثلاثي كلورو حمض الخليك Trichloroacetic acid**

وحمض البكريك وحمض [illegible]

١٧٤ - رابعا :استخدام المخلبيات

المخلبيات (Chelate precipitant) مركبات تعمل على حجز وتشبيك العناصر غير المعدنية من مركباتها العضوية الأخرى وتنفصل معها ويسهل بعد ذلك فكها منها بطرق فيزيقية وبمركبات أخرى متخصصة . ومن أمثلة ذلك :

أ- الاديتا **Ethelinediamintetraacetic acid(EDTA)**

ب- ثنائى ميثيل الجليو كسيم Dimethylglyoxime لفصل النيكل

ج- السلسيل الدواكسيم لفصل النحاس والخارصين والرصاص والنيكل والبزموت ، كل عند درجة حموضة خاصة .

د- الفابنزوين اكسيم لفصل النحاس

١٧٥ - خامسا :التجميع بالحث

وقد يتم الحث كيميائيا أو فيزيقيا ومن الأمثلة الشهيرة لذلك ترسيب البروتينات الذائبة فى المحاليل عند نقطة التعادل الكهربى **(isoelectric point)** فالبروتينات لها خواص انفوتيرية إذ يوجد عليها شحنات سالبة وشحنات موجبة على نفس الجزىء البروتينى ، وفى حالة وجود البروتين فى محلول تركيزه الايدروجينى حامضى أو قاعدى تكون الشحنات السائدة فى جزىء البروتين هى الشحنات الموجبة أو السالبة ، وعلى ذلك تتنافر جزيئات البروتين مع بعضها البعض مما يجعلها فى حالة غروية من النوع المسمى **(emulsoids)** يصعب فصلها بالترشيح أو الطرد المركزى ، وكلما أضيف القلوى الى المحلول الحمضى المحتوى على البروتين أو أضيف الحمض الى المحلول القلوى له كلما بدأت سيادة الشحنة الواحدة على الجزىء البروتينى فى الاختفاء وبدأت تظهر بجانبها الشحنة الأخرى حتى نصل الى نقطة يكون عندها قد تم التعادل بين الشحنات السالبة والموجبة على جزىء البروتين واصبح

متعـادلا سـواء بإضافـة الحمـض الى محلولـه القلـوى او باضافـة القلـوى الى محلولـه الحمضى. و عندئذ تتجاذب جزيئـات الـبروتين وتتجمـع فـى شكـل جسـيمات قابلـة للفصـل وتسـمى هـذه النقطـة التـى يتـم عندهـا التجميـع بنقطـة التعـادل الكـهربى (isoelectric point) وهـى تختلـف بـاختلاف نـوع الـبروتين ونسـب وأنـواع الاحماض الأمينية المكونة له .

ويجب ألا يغيب على أذهاننا ان نقطـة التعـادل الكـهربى للمحلـول الـبروتينى ليست هى نقطة التعادل المطلق للماء عند (pH = 7) وانمـا هـى نقطـة اتـزان عنـد درجات (pH) تختلف باختلاف تركيب وترتيب المجموعات الكيميائية النشطـة فـى الاحماض الأمينة فى جزىء البروتين ، وعلى سبيل المثال :

فنقطة التعادل الكهربى لأنزيم الببسين عنـد pH اقـل مـن ١. فـى حـين أنـها للبروتامينات عند pH = ١٢.٢ . وهى للـهيمجلوبين تقـترب مـن pH = ٧ ، وهى للكازين عنـد pH = ٤.٥٥ . وللجيلاتـين عنـد pH = ٤,٨٥ ، وللميوسـين (بروتين العضلات) عند pH = ٦,٥ ولهرمون الانسولين عند pH = ٥.٣

١٧٦ - سادسا : بالتخثر Coagulation

وهى عملية تجميع فيزيقية نتيجة حدوث نوع من الحث الميكانيكى أو الحرارى أو الكيميائى أو الأنزيمى على المركبات العضوية المعقدة مثل الـبروتين . فتتكـون خـثره نتيجة تجميع جسـيمات مـن جزيئـات الـبروتين ،وتحـدث الخـثرة نتيجـة تغـير فـى التركيب البنائى الثالثى للبروتين غالبا ونادرا ما يصل التغيير الى البناء الثانوى . ولكن يظل البناء الأولى للبروتين كما هو . ومن اشهر الأمثلة على ذلك تخثر البيومين البيـض بالحرارة وتختثر كازين اللبن فى معدة العجول بأنزيم الرينين .

الموضوع الثالث

الترشيح

تستخدم عملية الترشيح لنقل الراسب من المحلول كميا بإحدى المرشحات التالية

١٧٧ - اولا: ورق الترشيح

وهى أوراق أعدت خصيصا لهذه العملية شكل(١٤٤) وتنقسم الى انواع منها:

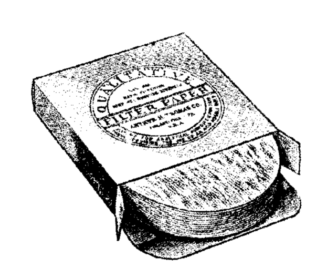
أوراق الترشيح العادية

وهى التى تستخدم في عملية الترشيح التى لا يعقبها حرق الراسب فى التقدير الوزنى وهى ذات مسام متوسطة ومن أمثلتها أوراق واتمان (1)

أوراق الترشيح الخالية من الرماد Ashless

وهى أوراق أعدت خصيصا لترشيح الرواسب المراد تقديرها وزنيا بعد حرق ورق الترشيح وهى تكاد تكون خالية من الرماد أو قليلة الرماد جدا ويطلق عليها اصطلاح (Ashless).

فمثلا ورقة الترشيح التى قطرها ١٢,٥ سم لا تحتوى إلا على اقل من ٠,٠٠٠١ جرام من الرماد . وهذا القدر اقل من حساسية موازين التحليل العادية .



شكل(١٤٤) ورق الترشيح

وتصنع اوراق الترشيح على درجات متفاوتة من النفازية . ولهذا فقد أعطيت (أرقاماً كودية) حتى يمكن معرفة ورق الترشيح المناسب للعمل المطلوب شكل (١٤٥) .

ومن هذه الأرقام وخصائصها كالتالى :

(١) أوراق الترشيح العادية (متوسطة النفاذية) وتستخدم متى كان الراسب المراد حجزه ذو حبيبات متوسطة ، وتأخذ رقم (40) أو قد تميز بشريط ابيض على علبتها.

(٢) اوراق الترشيح التى تستخدم لترشيح الرواسب الجيلاتينية . وتأخذ رقم (41) أو قد تميز بشريط احمر على علبتها .

(٣) أوراق الترشيح قليلة النفاذية وتستخدم لترشيح الرواسب ذات الحبيبات الدقيقة وتأخذ رقم (42) أو تميز بشريط ازرق على علبتها .

وتعد أوراق من كل نوع من الأنواع السابقة تكون اكثر صلابة لتناسب استعمالها فى حالة الترشيح تحت التفريغ و تميز بوضع رقم 50 على يسار رقم ورقة الترشيح . فتكون 540 , 541,542,

(٤) أوراق ترشيح ذات نفاذية قليلة جدا وتأخذ رقم (50) . وهى عادة ما تستخدم مع حالة الترشيح تحت التفريغ .













شكل(١٤٥) انواع مختلفة من ورق الترشيح

(٥) أوراق ترشيح ذات نفاذية خاصة وعادة ما تستخدم فى الفصل الكروماتوجرافى الورقى ، كما تستخدم فى الترشيح للحبيبات المتوسطة وتأخذ رقم (1).

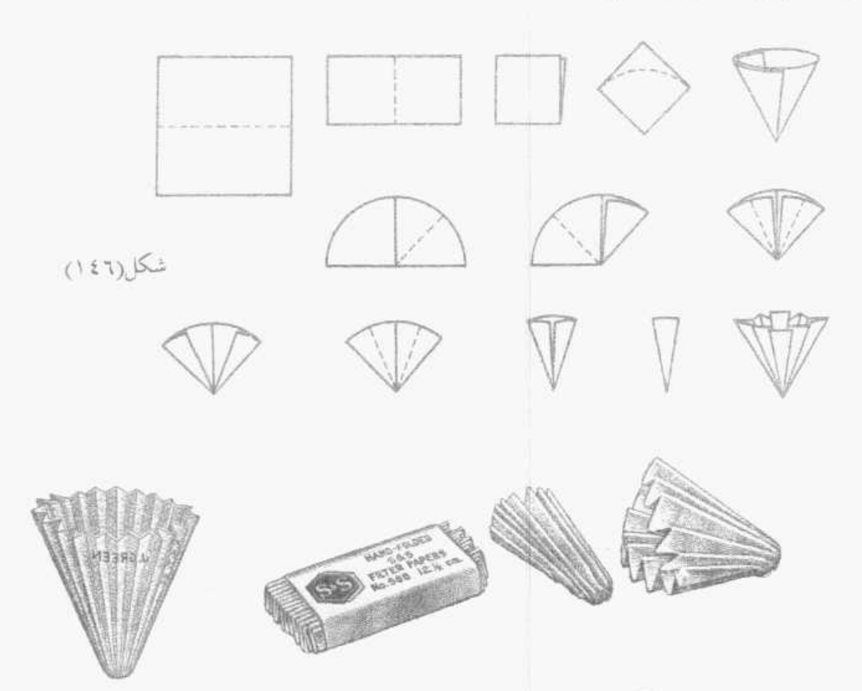
(٦) اوراق معاملة بالحماض و تاخذ ارقام صفر (00).

١٧٨ - تطبيق ورق الترشيح

تطبق ورقة الترشيح لتوضع فى اقماع الترشيح الخاصة بذلك بطريقتين :

الاولى :و فيها تطبق الورقة على قطرها مرتين متعامدتين كما فى شكل(١٤٦)

الثانية : و فيها تعد ورقة الترشيح بحيث تطبق عدة مرات بشكل متعاكس لتعطى مساحة ترشيح اوسع من الطريقة السابقة شكل(١٤٦) و يوجد من النوع الثانى اوراق جاهزة التطبيق شكل (١٤٧) .

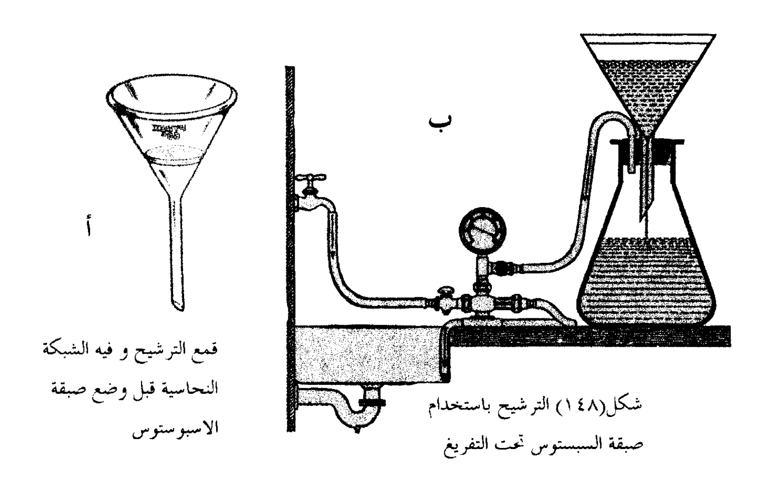


شكل(١٤٦)

شكل (١٤٧) اوراق ترشيح جاهزة التطبيق

١٧٩ ـ طبقة الاسبوستس

ويتكون الجهاز المستخدم لهذا الهدف من قمع زجاجى بداخلة شبكة معدنية فى دورق تفريغ متصل بجهاز شفط مركب على صنبور الماء ، وتوضع فى القمع كمية من معلق مائى من الاسبستوس و تترك لمدة ٢ - ٣ دقائق حتى تترسب جزيئات الاسبستوس الكبيرة أولا فى القاع ثم تفتح حنفية الصنبور ببطء أولا ثم بشدة حتى تتماسك طبقة الاسبستوس بسمك حوالى ٢-٣ مم شكل (١٤٨) .

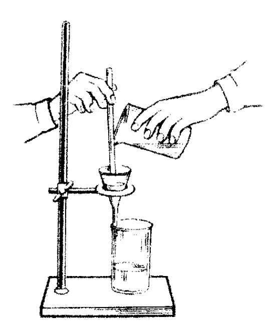


قمع الترشيح و فيه الشبكة النحاسية قبل وضع صبقة الاسبوستوس

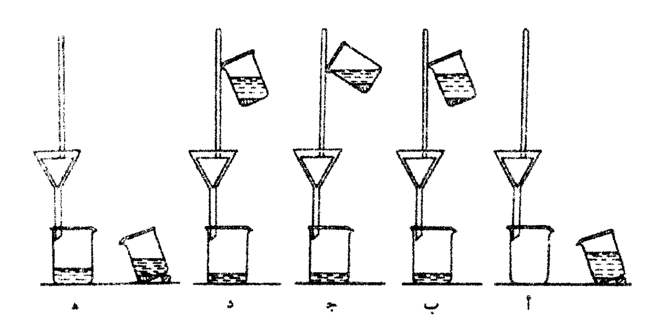
شكل(١٤٨) الترشيح باستخدام صبقة السبستوس تحت التفريغ

ويجرى الترشيح بأن ينقل الى ورقة الترشيح الجزء العلوى الرائق من السائل وذلك بواسطة الاستعانة بساق زجاجية دون تحريك الراسب ما أمكن ويراعى عدم تجاوز نصف ارتفاع الورقة فقط . ويستحسن فى اغلب الأحيان استعمال طريقة Decantation فى غسيل الراسب ثم تحريك البقية من الراسب بواسطة محرك زجاجى ثم يترك الراسب ايضا ليهدأ فى القاع قبل نقل الجزء العلوى الرائق من

السائل الى ورقة الترشيح مرة اخرى شكل (١٤٩) ، وتكرر هذه العملية أربعة الى خمس مرات قبل ان ينقل الراسب كلية الى الورقة شكل (١٥٠) وذلك باستخدام دورق الغسيل



أما الجزء من الراسب ألالاصق بجدران الكأس فينقل بواسطة استخدام المحرك الزجاجى ذو الطرف الكاوتشوك شكل (١١٧) .وبعد ذلك يغسل الراسب ٣-٤ مرات على ورق الترشيح ، ويعرف انتهاء الغسيل



شكل (١٥٠) تتابع خطوات الصب و الترويق

بواسطة اختبار نقاوة عينة من المترشح ، و إلا استمر فى عملية الغسيل ،وكثيرا ما يتخذ الكشف عن الكلوريدات أساس لنقاوة المترشح وذلك :

١- سهولة الكشف عليها بواسطة محلول نترات الفضة + حمض نتريك

٢- صعوبة غسلها ، فمعنى خلو الترشح من الكلوريدات ضمان خلـوه مـن المـواد الأخرى .

وبعد تهيئة وجمع الأدوات اللازمة لعملية الـترشيح يجلـس الطـالب أمـام طاولـة المعمل ويضع أمامه الجهاز المعد لعملية الترشيح ويمسك الساق الزجاجية وهى فى وضع عمودى باليد اليسرى بينما يمسك الكأس باليد اليمنى ، وتوجه شفتها نحـو اليسـار ، ولمنـع اليديـن مـن الارتجـاف ، يسـند المرفقـان الى الطاولـة ، وتدخـل نهايـة السـاق الزجاجية فى القمع حتى نقطة اخفض من طرف ورقة الترشيح دون ان تلمسها ثم تمال الكأس قليلا وبحذر حتى تلامس شفتها الساق الزجاجية ، وتتبـع الخطـوات كمـا فـى شكل (١٤٩ و ١٥٠).

١٨٠ -استعمال اقماع زجاجية اسفنجية

و هىاقماع زجاجية ذات مسام ضيقة تستعمل للترشيح شكل (١٥١)

١٨١ - الترشيح تحت تفريغ

ويتم ذلك بغرض الإسراع من عملية الترشيح فـى المرشحـات ذات المسـام الدقيقـة كما فى مرشحات الاسبوستوس أو الاقماع المسامية أو عنـد اسـتخدام أوراق ترشيـح رقـم (50) وذلك باستعمال اقماع ترشيح خاصة شكل (١٥١) . (١٥٢) .

و تستعمل لعمل التفريغ داخل الدوارق مضخات شفط مختلفة منها ما يعمل بقوة اندفاع ماء الصنبور شكـل (١٥٤) و منـها مـا يسـتعمل مضخـات مكـابس زيتيـة تـدار بمحرك كهربى (١٥٥) .



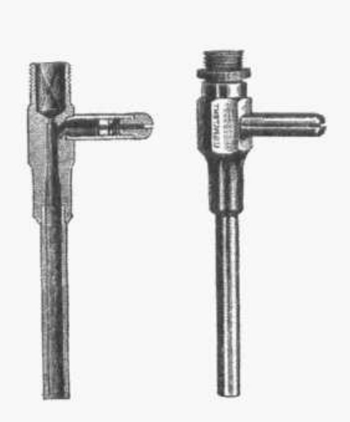
شكل (١٥١)
قمع زجاجى مسامى



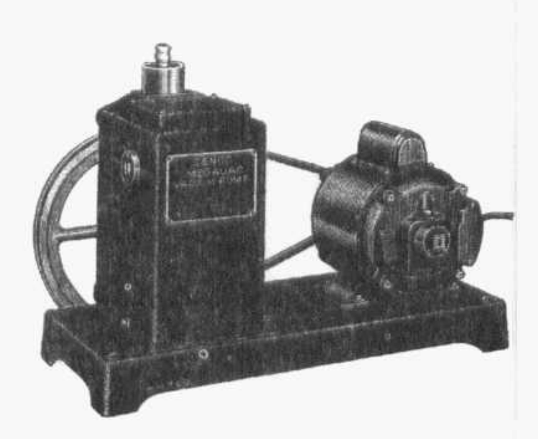
شكل (١٥٢)
دورق ترشيح تحت تفريغ



شكل (١٥٣)
مرشحات اسفنجية زجاجية



شكل (١٥٤) مضخة شفط تعمل بماء الصنبور



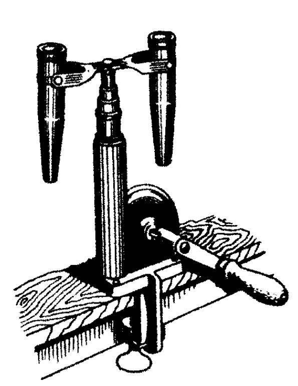
شكل (١٥٥) مضخة زيتة تعمل بالكهرباء

الموضوع الرابع

الطرد المركزى

١٨٢ - مقدمة

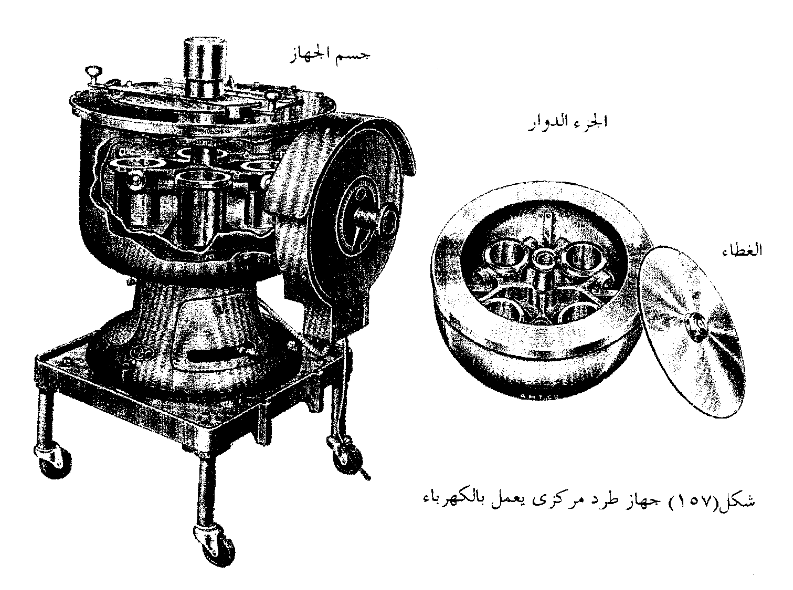
تستعمل فى المعامل أجهزة طـرد مركـزى يدويـة شكـل (١٥٦) وكهربائيـة شكـل (١٥٧)،و توضع فى حوامل الجهاز المعدنية شكل (١٥٨) أنابيب مخروطيـة صغـيرة أو اسطوانية مدرجة او غير مدرجة مسحوبة الطرف السفلى (القاع) او عادية شكل(١٥٨) مصنوعة من زجاج يتحمل الضغط او مصنوعة من الصلب الـذى لا يصـدأ تحتـوى علـى السـائل المـراد تحليلـه ، ثـم يغطـى الجهاز بغطائه و بعدئذ يوصل الجـهاز بالتيار الكهربائى (يمنع منعا باتا ترك الجهاز وهو يدور بدون غطاء) وبعد ٣-٥ دقائق يوقف الجـهاز (وكذلـك بعـد أى مدة مشار إليها فى طريقة التحليل) ثـم يفصـل سـائل الطـرد المركـزى عـن الراسب بواسطة المصاصات الشعرية .



شكل (١٥٦) جهاز طرد مركزى يدوى

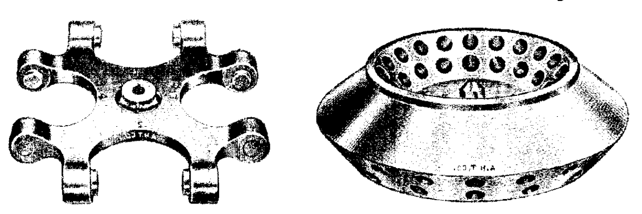
١٨٣ - احتياطات تشغيل اجهزة الطرد المركزى

ولما كان القسم الدوار من جهاز الطرد المركزى يدور بسـرعة هائلـة لـذا ينبغـى حرصـاً على الأمن والسلامة مراعاة ما يلى :



شكل(١٥٧) جهاز طرد مركزى يعمل بالكهرباء

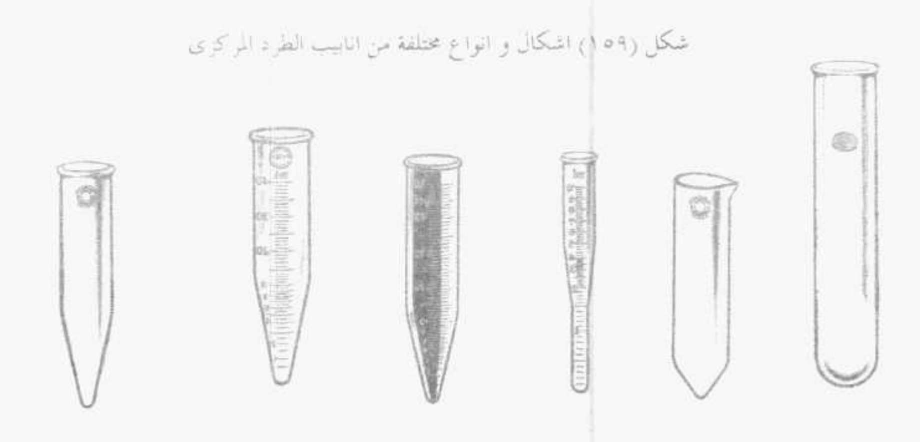
شكل(١٥٨) نوعان من الأجزاء المتحركة الدوارة فى اجهزة الطرد المركزى Heads



١- توضع فى الحوامل أنابيب متساوية الوزن ومملوءة بالتساوى بالمخلوط المراد فصله . وإذا كان من الضرورى فصل السائل الموجود فى أنبوب واحد فقط وجب أن توضع فى الحوامل الفارغة أنابيب مملوءة بالماء ومساوية للأنبوب الأول حجما ووزنا .

٢- قبل البدء فى عملية الطرد المركزى ينبغى وضع الغطاء على الجهاز ولا يجوز أبدا تشغيل الجهاز بدون تغطية.

شكل (١٥٩) اشكال و انواع مختلفة من انابيب الطرد المركزى



٣- يجب أن يكون الدوران سلسا ويستعمل لهذا الغرض مقاوم متغير . كما ينبغى التدرج في سرعة الدوران حتى تصل إلى السرعة المطلوبة

٤- عند انتهاء عملية الطرد المركزى (وهي تستغرق من ٣٠ ثانية إلى عدة دقائق) يقفل التيار الكهربى ويترك القسم الدائر من الجهاز ليقف وحده دون تدخل من الخارج.

٥- لا يجوز استعمال آلة طرد مركزى فيها خلل ما .

٦- عند وضع عدة أنابيب فى مواضعها فى آلة الطرد المركزى يجب ترقيم الحوامل والأنابيب كى يسهل تمييزها بعد العملية وتكتب الأرقام بصباغ ثابت سريع الجفاف أو بقلم خاص .

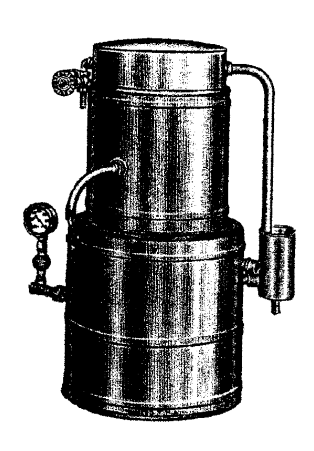
الموضوع الخامس

التقطير

ويقصد بالتقطير عملية تحويل المادة السائلة الى الحالة البخارية ثم نقل البخار وتكثيفه فى وعاء آخر ، وهناك ستة أنواع من التقطير هى :

١٨٤ - التقطير العادى

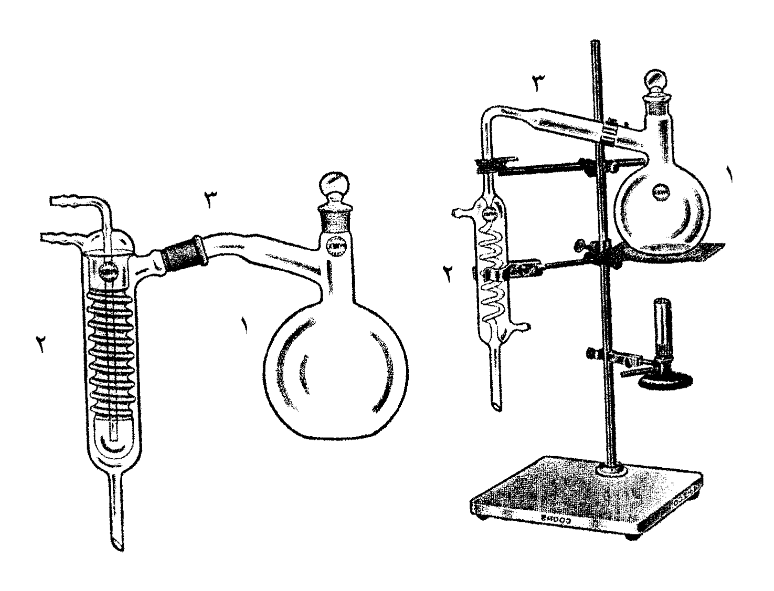
وهو ابسط أنواع التقطير ويهدف الى تنقية السائل من المواد الصلبة الذائبة فيه أو من السوائل الذائبة الأثقل منه التى تزيد نقطة غليانها كثيرا عن نقطة غليانه و من ابسط طرق التقطير تقطير ماء الصنبور لاستخدامه فى الاغراض التحليلية و يتم ذلك بواسطة اجهزة معدنية تعطى كفاءة تقطير عالية شكل(١٦٠) .



شكل(١٦٠) جهاز تقطيرمعدنى للماء

و أما تقطير المواد فى العمليات التحليلية فيتم بجهاز التقطير الزجاجى العادى شكل (١٦١) وفيه يوضع السائل المراد تنقيته فى الدورق (١) ويسخن باللهب المباشر أو غير المباشر أو بواسطة حمام رملى أو حمام اسبستوس وعند الغليان تتصاعد أبخرة السائل حيث تكثف بمكثف ليبج (٢) ثم يستقبل السائل النقى فى قابلة ، ومن المواد التى

تقطر بهذه الطريقة الماء المالح لتنقيتـه مـن الأمـلاح والكحـول لتنقيتـه مـن مـواد التخمر عند تحضيره فى المعمل وكذلك تنقية الهكسان الحلقى من الزيوت الثقيلة .



شكل (١٦١) اجهزة تقطير عادية

١- دوارق الغليان ٢ - المكثفات ٣ - الوصلات الزجاجية

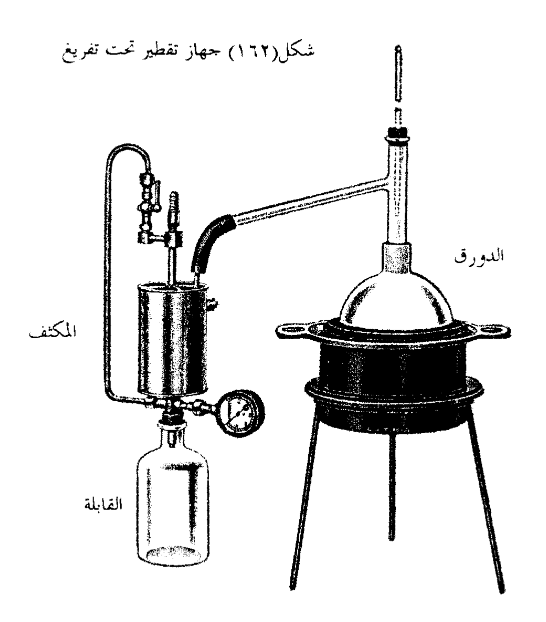
١٨٥ - التقطير المزدوج

وهو يشبه التقطير العادى إلا ان المادة التى تستقبل من المكثف يعاد غليانها مـرة أخرى وتكثيفها . وغالبا ما يتم ذلك عند تقطير الماء للحصول على ماء نقـى مـن المـواد الذائبة وكذلك عند تنقية الكحول .

١٨٦ - التقطير تحت تفريغ

ويستخدم هذا الأسلوب إذا أريد تقطير مادة درجة غليانها مرتفعة أو كانت المادة غير ثابتة عند درجة الغليان . ويستخدم لذلك جهاز شكل (١٦٢) . حيث يتم سحب الهواء من حيز التبخير فى كل من الدورق والمكثف والقابلة . ويتم سحب الهواء بأجهزة التفريغ الهوائى مثل : المضخة المائية شكل (١٥٤) وتعطى تفريغا حتى ضغط ١٢ مم زئبق وكذلك المضخة الزيتية شكل (١٥٥) وهى تعمل بمحرك كهربى .

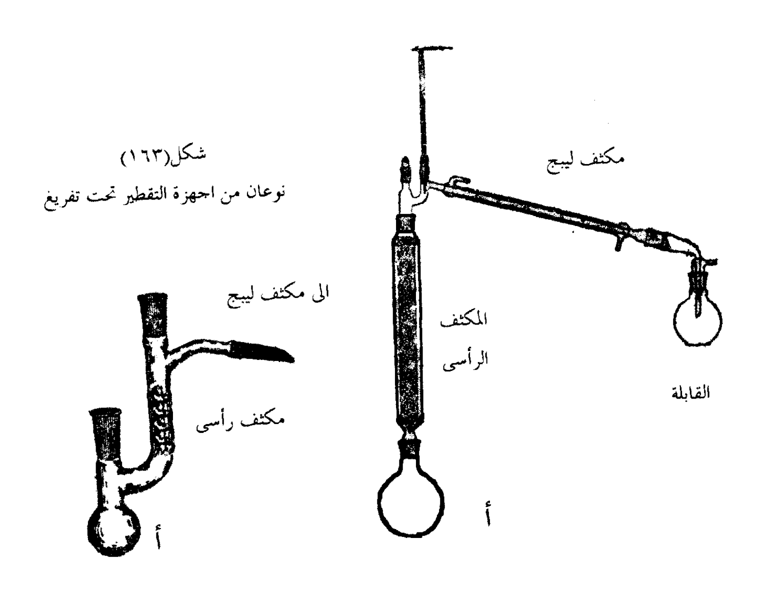
شكل(١٦٢) جهاز تقطير تحت تفريغ



١٨٧ - التقطير بالمكثف التجزيئى

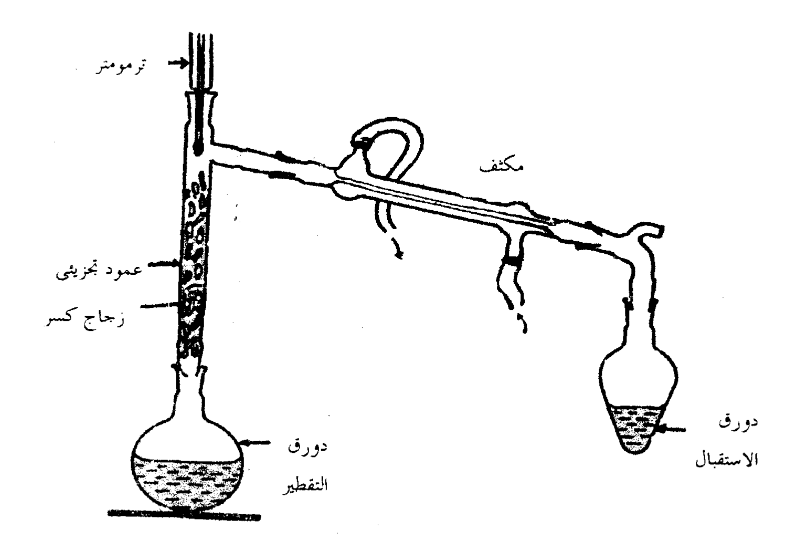
ويستخدم عندما تكون المادة المراد تنقيتها محتوية على سوائل من مواد قريبة فى درجة غليانها من درجة غليان المادة المراد تقطيرها ، ويتكون الجهاز شكل (١٦٣) من

دورق الغليان (أ) ومكثف تجزيئى رأسى ويتصل بقمته مكثـف ليبـج مـائل ثـم قابلـة ، وعند الغليان تتصاعد أبخرة المادة الأصلية مختلطة ببعض أبخرة الشوائب القريبة منـــها ولكن هذه الشوائب من البديهى أنها سوف تتكثف بمجرد انخفاض درجة الحرارة فـى المكثف الرأسى فتسقط مرة أخرى الى الدورق فى حين يستمر بخار المادة الأصليـة حتـى يصل الى المكثف المائل فيتكثف ويستقبل فى القابلة .



شكل(١٦٣)
نوعان من اجهزة التقطير تحت تفريغ

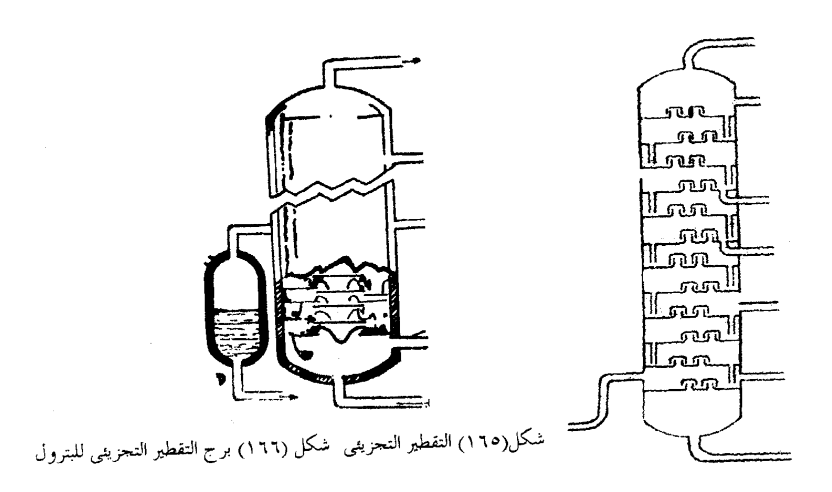
وقد يستخدم عمود مجزئ من غير تكثيف يحتوى على كسر الزجـاج ، و يعمـل كسطح مكثف كبير للبخار الاصلى الأعلى فى درجة غليانـه فيتكثـف و يعـود الى دورق الغليان مرة اخرى بينما يتصاعد البخار الاقل فـى درجـة غليانـه فيكثـف فـى المكثـف العادى المائل و يتكثف فى القابلة كما فى شكل(١٦٤) .



شكل (١٦٤) مكثف تجزيئى من كسر الزجاج

١٨٨ - التقطير التجزيئى

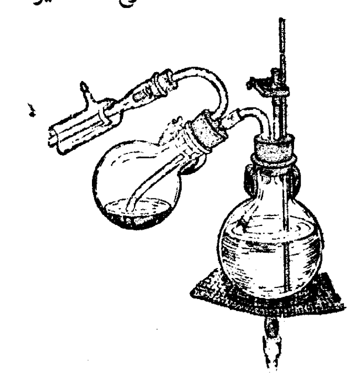
الهدف من هذا النوع من التقطير هو فصل سوائل عدة عن بعضها إذا كانت مختلطة معا أو مع غيرها من المواد الصلبة أو الثقيلة إذا أريد الحصول على كل سائل منها على حده ومن أوضح أمثلة هذا النوع هو التقطير التجزيئى للبترول الخام ويتكون الجهاز المستخدم من هذا النوع (شكل ١٦٥، ١٦٦) من عدة مكثفات متتالية كل منها يفتح الى الخارج لنقل أحد السوائل المكثفة بالتدريج حسب نقطة غليانها .



شكل(١٦٥) التقطير التجزيئى شكل (١٦٦) برج التقطير التجزيئى للبترول

١٨٩ - التقطير ببخار الماء

ونلجأ الى هذا النوع عندما يراد تقطير مادة درجـة غليانها اعلى بكثير من الماء حيث ان بعض هذه المـواد إذا عرضت لبخار الماء الذى يمر بقوة داخلها فإنها تتطاير معه وتتكثـف معـه فـى المكثـف ويسـتقبلان معـا فـى القابلـة ،(شكـل ١٦٧).وفى بعـض الأحيـان قـد يحتـاج الأمر الى رفع درجة حـرارة بخـار المـاء بـإمراره قبـل دخولـه الى الجـهاز فـى أنبوبة بخار حلزونية مخروطية مسخنة بلهب قوى .



شكل(١٦٧)
التقطير ببخار الماء

الموضوع السادس

الاستخلاص

١٩٠ - مقدمة

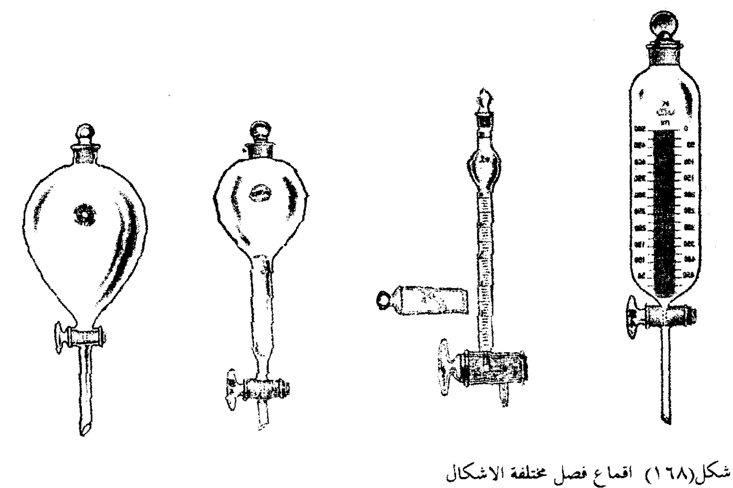
عملية الاستخلاص عملية كثيرا ما تجرى فى المعامل البيولوجية . وهى أما ان تجرى على العينات بغرض تنقيتها كما يحدث عند تنقية عينات الدهون والأحماض الدهنية قبل تقديرها فى أجهزة كروماتوجرافيا الغاز . أو بغرض الحصول على المادة المراد تقديرها من مادتها الأصلية مثل الحصول على الكاروتين من صفار البيض قبل تقديره ، كما ان عملية الاستخلاص قد تجرى أثناء عملية التحليل ذاتها مثل تقدير الدهن باستخلاصه بجهاز سوكسلت ثم وزنه .

وكيفية أجراء عملية الاستخلاص تختلف باختلاف الغرض منها وعموما فهى تتم بثلاث طرق رئيسيه هى :

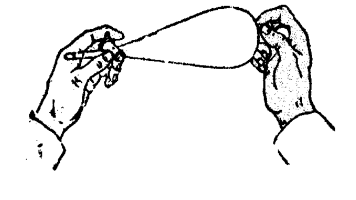
١٩١ - الاستخلاص دفعة واحدة

ويتم ذلك بالاستفادة من ذوبان الخليط المراد استخلاص أحد اجزائة فى مذيبات مختلفة الكثافة ، واقرب الصور لذلك ان تكون المادة المراد تقديرها زيتية أو دهنيه تذوب فى المذيبات العضوية مثل : الكحولات او الأثير البترولى أو الكلورفورم أو الاثير أو الاسيتون أو البنزين أو رابع كلوريد الكربون فى حين تذوب الشوائب الأخرى فى الماء ،وفى هذه الحالة تضاف كمية من الماء وكمية من المذيب العضوى الى الخليط فى قمع فصل (شكل ١٦٨) وترج فتذوب الشوائب فى الماء وتذوب المادة المراد تقديرها فى

المذيب العضوى وينفصل الماء عن المذيب العضوى لاختلاف كثافتهما : فإذا كان المذيب العضوى المستخدم هو البنزين أو التلوين أو الاثير البترولى فصل فوق الماء ، أما إذا كان المذيب العضوى هو رابع كلوريد الكربون أو الكلوروفورم انفصل الماء فوقه ثم يفصل أحد السائلين عن الأخر بفتح الصنبور واستقبال السائل الأثقل فى كأس حتى يصل سطح الفصل الى الصنبور فيغلق ويستقبل الآخر فى كأس آخر ثم يبخر المذيب للحصول على ألعينة المراد تقديرها .



شكل(١٦٨) اقماع فصل مختلفة الاشكال



شكل (١٦٩) طريقة امساك قمع الفصل ورجه

١٩٢ - الاستخلاص المستمر

وتستعمل هذه الطريقة لاستخلاص المواد الدهنية من المواد الصلبة الخالية من الماء ، مثل : استخلاص الدهون من مطحون حبوب الذرة أو استخلاص الدهون من

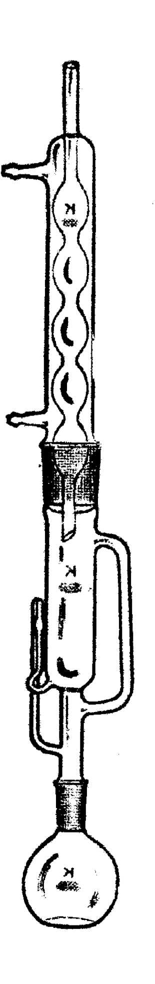
عينة من اللحم المجفف أو مسحوق العظام .ويستعمل لذلك جهاز سوكسلت.

جهاز سوكسلت

يتركب جهاز سوكسلت كما فى الشكل (١٧٠) من ثلاثة أجزاء :

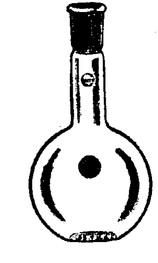
الجزء الأول : القابلة شكل (١٧١) وهى عبارة عن دورق كروى زجاجى سعته تتراوح بين (١٠٠-٢٥٠مل)ذو فوهة صنفرة .

الجزء الثانى : الجزء الأوسط شكل (١٧٢) ويتكون من أنبوبة زجاجية تتكون من جزئتن الأعلى واسع (أ) ذو فوهة مصنفرة من الداخل مركب عليه المكثف . والأسفل ضيق (ب) ذو فوهة مصنفرة من الخارج يركب داخل فوهة القابلة. ويوجد حاجز بين الجزئين إلا أنهما يتصلان



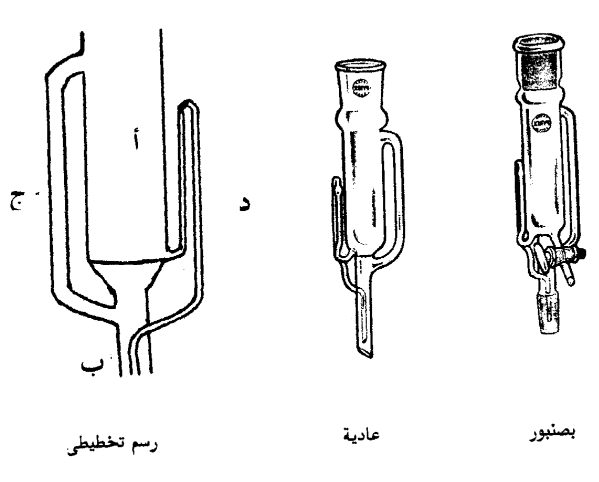
شكل(١٧٠) جهاز سوكسلت






شكل (١٧١) انواع مختلفة من القابلات (دوارق الغليان و الاستقبال فى اجهزة سوكسلت

بأنبوبـة جانبيـة متوسـطة الأتسـاع (جـ) تفتـح فـى أعلـى الأنبوبـة الزجاجيـة المتسعة، ويوجد أنبوبة جانبية رفيعة أخرى (د) تفتح فـى قـاع الأنبوبـة المتسـعة وهـى أنبوبة معقوفه على شكل حرف يو المقلوب ∩ بحيث تصـل قمـة انحنائـها الى اعلـى الأنبوبة المتسعه واسفل قليلا من فتحة الأنبوبة الجانبية (ج) وتفتح الأنبـوبة الجانبيـــة

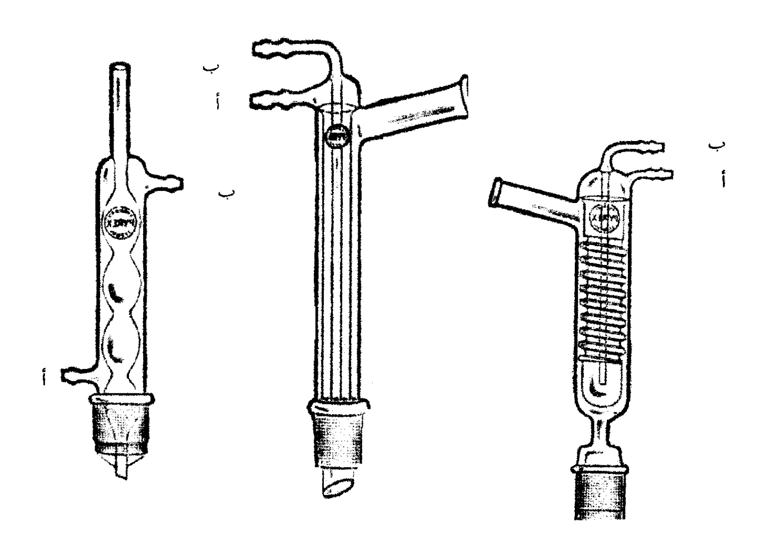


شكل (١٧٢) الجزء الوسطى ورسم تخطيطى له يوضح أجزاءه

الرفيعة المعقوفة من الناحية الأخرى من خلال فوهة الجـزء السـفلى الضيـق مـن الأنبوبة الوسطية . بحيث تتجه رأسيا فى اتجاه القابلة .

ويوجد نوع من الأجهزة به فى الجزء الوسطى منه صنبور يمكن عن طريقه تفريغ محتواها من الاثير بعد انتهاء الاستخلاص .

الجـزء الثـالث : المكثـف (شكـل ١٧٣) وهـو عبـارة عـن أنبوبـة داخليـــة ذات فقاعات زجاجية متسعة متتالية ومن خارجها أنبوبة زجاجية يمر مـاء الصنبـور داخـل الأنبوبة الخارجية المتسعة حول انتفاخات الأنبوبة الداخلية . لتبريدها من خلال فتحة سفلية فى الأنبوبة الخارجية (أ) ويخرج من خلال فتحة أخرى علوية (ب) ، و تكـون الانبوبة الداخلية عليها لولب زجاجى بدلا من الفقاعات او خالية من هذا او ذاك .



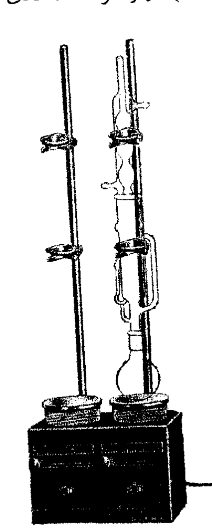
شكل (١٧٣) انواع مختلفة من المكثفات المستخدمة مع جهاز سوكسلت

١٩٣ - كيفية إعداد الجهاز للعمل

تغسل قابلة الجهاز جيدا بالأثير ثم بالماء والصابون ثم بالماء المقطر من الداخل والخارج ثم تجفف فى فرن على درجة ١٠٠ْم حتى يثبت وزنها .

تركب الأجزاء الثلاثة معا بإحكام وتثبت بالحامل جيدا فوق السخانات أو الحمامات المائية اوالرملية كما فى(شكل ١٧٤) ثم يوضع قمع زجاجى فى اعلى فوهة المكثف ويصب الاثير البترولى ذو درجة الغليان (٤٠-٦٠) أو من (٦٠- ٨٠) ويفضل الأول فى حالة استخدام الحمامات المائية للتسخين والثانى فى حالة استخدام الحمامات الرملية أو سخانات الاسبوستوس الكهربية ، ويتم الصب حتى يمتلئ الجزء الأوسط من الجهاز ويبدأ فى عمل سيفون فيتوقف عن الصب حتى يتم تفريغ الجزء الوسطى تماما فى القابلة ، ثم يصب مرة أخرى حتى منتصف الجزء الوسطى .

شكل(١٧٤) جهاز سوكسلت عادى و سخاناته



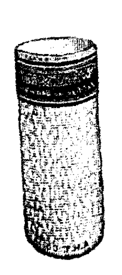
١٩٤ - وضع العينة

توضح العينة فى جهاز سوكسلت بطريقتين :

(١)-داخل كستبان الجهاز

وهو عبارة عن أنبوبة من الزجاج المسامى (شكل ١٧٥) تسمح بارتشاح المذيب من خلال جدرانها ، وعند استخدامها يتم تجفيفها فى فرن تجفيف درجة حرارتها ١٠٠ْ م حتى

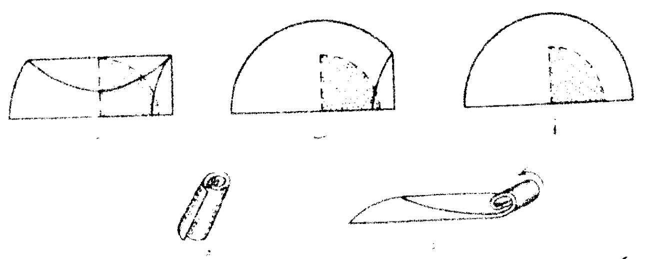
يثبت الوزن . ثم توزن ويسجل وزنها . ثم توضع فيها عينة من المادة المراد تحليلها . حوالى ١-٢ جم . على ان تكون جافة تماما ثم توزن بالضبط ثم تغطى فوهتها بالقطن النظيف أو الصوف الزجاجى النظيف الذى سبق غسلة جيدا بالأثير وتجفيفه جيدا .



شكل(١٧٥) وعاء العينة(كستبان)
Thimble

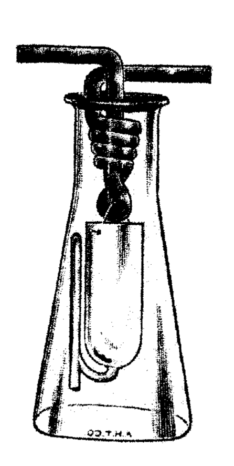
٢ - ورق الترشيح

فى حالة عدم توفر الكستبان يمكن استخدام ورقة الترشيح واتمان رقم (٤٣) الخالى من الدهن (Whatman No.43-Fat-free filter paper) قطر ١٢.٥ حيث تجفف أوراق الترشيح أولا حتى ثبات الوزن ثم توزن ثم يوزن عليها عينة المادة الجافة تماما (١-٢جم) ويمكن استخدام العينة التى قدرت فيها الرطوبة النهائية . ثم تلف ورقة الترشيح كما فى(شكل ١٧٦) وتربط بخيط رفيع أو سلك معدنى (نحاس) لتثبيتها ثم توزن فى شكلها النهائى قبل وضعها فى الجهاز .

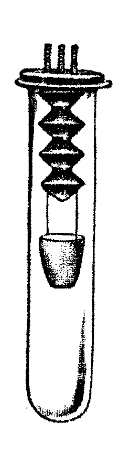


شكل(١٧٦) طريقة لف ورقة الترشيح على العينة قبل وضعها بدلا عن الكستبان

هذا و توجد اشكال اخرى عديدة لأجهزة الاستخلاص المستمر كما يوضح شكل (١٧٧ و ١٧٨) بعضا منها.



شكل(١٧٧) نوع آخر من اجهزة الاستخلاص المستمر



شكل(١٧٨) جهاز استخلاص مستمر صغير

١٩٥ - كيفية عمل الجهاز

تشغل السخانات فيتبخر الاثير من القابلة فى اتجاه الأنبوبة الجانبية المتسعة ثم منها الى الجزء العلوى من الأنبوبة الوسطية ثم الى اعلى الى المكثف حيث يتكثف فيتقاطر على شكل قطرات تسقط على العينة ويتجمع فى الجزء الوسطى حول العينة وينفذ من خلال مسام الكستبان من خلال ورقة الترشيح الى العينة فيذيب الدهن ويستمر ذلك حتى يمتلئ الجزء الأوسط حتى قمة الأنبوبة الملتوية فيحدث سيفون ينقل المذيب

ومايحملة مـن الدهـن المذاب الى القابلـة . ثـم يتصاعد المذيـب (الاثـير) مـرة أخـرى بالتسخين فيكرر نفس العمل وهكذا .

١٩٦ - ضبط الجهاز

يجب ان يضبط الجـهاز بحيـث يتـم التحكـم فـى درجـة حـرارة السـخانات أو الحمام المائى أو الرملى على ان يكون الاستخلاص منتظما وبطيئـا نسـبيا ، وبحيـث لا ترتفع درجة حرارة الاثير اكثر من اللازم فيتبخر الاثير بدرجة اكبر من كفائـة تكثيـف المكثف ويتطاير خارج الجهاز وبالتالى يقل من القابلة حتى ينفذ فيحترق الدهن ويجب ان يراقب تيار الماء فى المكثف لنفس الغرض ، ويجب ايضا ألا تقل درجة الحرارة عـن اللازم حتى لا يقل تصاعد الاثير ويبرد قبل ان يصل الى المكثف وبالتالى لا يتساقط علـى العينة ولا يصل الى داخلها ويذيب الدهن بالكفاءة المطلوبة .

كما يجب ملاحظة عدم وجود أى فقاعات هوائية فى الأنبوبة الملتوية لأن وجود هذه الفقاعات يسبب حدوث السيفون بسـرعة قبـل امتـلاء الأنبوبـة الوسـطية فـلا يتـم استخلاص الدهن من العينة جيدا ،وهكذا ، وبذلك يمكن الحصول على المـادة الدهنيـة فى القابلة بعد تجفيفها من المذيب .

١٩٧ - الاستخلاص بالتوزيع

ويستخدم هذا الأسلوب عندما يكون المخلوط من سوائل أو شبه سوائل تذوب فى كل من المـاء و المذيبـات العضويـة وفـى هـذه الحالـة تعتمـد طريقـة الاسـتخلاص علـى اختلاف نسبة الذوبـان للمـواد المكونـة للمخلـوط فـى كـل مـن المذيـب (المـاء والمذيـب العضـوى) أو بمعنـى آخـر يتوقـف نجـاح الاسـتخلاص علـى معـامل التوزيـع (Partation coefficient) فلو فرضنا ان لدينـا مـادة (أ) مقدارهـا (ك) جـم

تذوب فى الماء والبنزين وهى توجد فى مخلوط مائى من مواد لا تذوب فى البنزين فـإذا كان حجم المحلول المائى ١٠٠ مل ومعامل توزيع هذه المادة بين الماء والبنزين (١) فانه يتم الاستخلاص كالآتى:

(١) يضاف ١٠٠ مل من البنزين الى المخلوط ويرج فيـذوب مـن (أ) فـى البـنزين كمية مقدارها

$$= \frac{\text{كمية المادة الموجودة فى المحلول المائى} \times \text{معامل التوزيع} \times \text{حجم البنزين}}{\text{حجم المخلوط الكلى}}$$

$$= \text{ك} \times \frac{١}{١} \times \frac{١٠٠}{١٠٠ + ١٠٠} = \frac{\text{ك}}{٢}$$

ثم يفصل المخلوط بقمع الفصل كما سبق شرحه ويبخر البنزين

(٢) يضاف ١٠٠ مل من البنزين مرة أخرى وتعاد نفس الخطوط فى كـل مـرة . وفى هذه الخطوة يمكن استخلاص مقدار من المادة (أ) قدره

$$= \frac{\text{ك}}{٢} \times \frac{١٠٠}{٢٠٠} \times \frac{١}{١} = \frac{\text{ك}}{٤}$$

وهكذا فى المرة الثالثة مقدار $= \frac{\text{ك}}{٤} \times \frac{١٠٠}{٢٠٠} \times \frac{١}{١} = \frac{\text{ك}}{٨}$

و على ذلك يمكن حساب كمية المادة المتبقية بعد عـدد (ن) مـن مـرات الاستخلاص بالمعادلة التالية:

$$ك_ن = \left[\frac{ح_1 \times م}{ح_1 + ح_2} \right]^ن \times ك$$

حيث : ك ن الكمية المتبقية بعد عدد من مرات الاستخلاص قدره ن

$ح_1$ حجم المحلول المائى للمخلوط

$ح_2$ حجم المذيب العضوى المستعمل فى كل مرة

م معامل التوزيع للمادة بين المذيب والماء

ن عدد مرات الاستخلاص

ك الكمية الأصلية للمادة المراد استخلاصها

ويمكن خفض كمية المتبقى للمادة بسرعة كلما استخدم حجم كبير من المذيب العضوى أو كلما كان معامل التوزيع كبيرا فى صالح المذيب العضوى أو بعد عدد كبير من مرات الاستخلاص .

١٩٨ - مثال

ما هى الكمية المتبقية فى محلول مائى يحتوى على مادة مقدارها ١٠٠ ملجم حجمه ١٠ مل إذا استخلص ٥ مرات بحجم ٥٠ مل من البنزين إذا كان معامل التوزيع لهذه المادة بين الماء والبنزين هو ١

الحل

$$ك_ن = \left[\frac{ح_1 \times م}{ح_1 + ح_2}\right]^{ن} \times ك$$

$$= \left[\frac{1 \times 10}{10 + 50}\right]^{5} \times 100 = \left[\frac{1}{6}\right]^{5} \times 100$$

= ٠,٠١٢٨٦ ملجم

١٩٩ - مثال

ما هو عدد مرات الاستخلاص اللازمة للحصول على اكثر من ٩٩،٩٩٩٩ من كتلة مادة مخلوطة مع مواد أخرى في محلول مائي حجمه ١٠ مل إذا علمت أنها تذوب في الماء والكلوروفورم و استخدم حجم مقداره ٤٠ مل في كل مرة ومعامل التوزيع يساوي ١ صحيح.

الحل

$$ك_ن = \left[\frac{ح_1 \times م}{ح_1 + ح_2}\right]^{ن} \times ك$$

$$\therefore ٠,٠٠٠١ = \left[\frac{1 \times 10}{10 + 40}\right]^{ن} \times 100$$

∴ $٠,٢^{ن}$ = ٠,٠٠٠٠٠١ ∴ ن = < ٨ = ٩

٢٠٠ - مسائل

(١) عينة من محلول ما حجمها ٢٠ مل تحتوى على ٥٠ ملجم فيتامين ك يـراد استخلاصها بالأثير على عدة مرات فى كل مرة ٨٠ مل فإذا كـان معـامل التوزيـع بـين المحلول والأثير ٠,٥ فكم يتبقى من فيتامين ك بعد أربعة مرات من الاستخلاص .

(٢) محلول حجمه ٥٠ مل يحتوى على ٨٠ ميلجـم مـن الكـاروتين اسـتخلصت بمذيب عضوى ٨ مرات بحجم ٥٠ مل فى كل مرة احسب النسبة المئوية للأسـتخلاص بعد المرة الثامنةاذا كان معامل التوزيع ٠,٦

(٣) يراد استخلاص ٩٩ ٪ من كمية فيتامين د فى عينة من زيت الكبد حجمها ١٠٠ مل فى خمس مرات ماهو الحجم الذي يجب استخدامه فى كل مرة من المذيـب العضوى الذى معامل توزيعه مع الزيت ٠.٨

(٤) ماهو معامل التوزيع بين مذيب عضوى و زيت اذا تبين انه بعد ٤ مرات من الاستخلاص بحجم قدره ١٠٠ مل من المذيب فى كـل مـرة اسـتخلص ٩٠ ٪ مـن مـادة توجد فى ١٠٠ مل من الزيت .

(٥) مادة ذائبة فى الماء يراد استخلاصها بالبنزين فإذا كان معامل التوزيع ٠,٧٥ وحجم العينة ٧ مل وحجم البنزين المستخدم كل مرة ١٨ مل بعد كم مرة يتم استخلاص اكثر من ٩٩،٩ ٪ من هذه المادة

(٦) لديك ٥٠٠ مل ألأثير ويراد استخلاص ٩٩٪من مـادة ذائبـة فـى المـاء الـذى حجمه ١٠ مل فإذا كان معامل التوزيع (م) فأيهما افضـل الاسـتخلاص مـرة واحـدة أم

عدة مرات وكم مرة يتم فيها استخلاص النسبة المذكورة بنفس كميـة الاثـير التـى لديـك إذا كانت (م) = ٢،٠٤ ، ١، ٠,٥ ، ٠,٢ على الترتيب .

الموضوع السابع

الفصل الكروماتوجرافى

٢٠١ - مقدمة

وتعد طرق الفصل الكروماتوجرافى من أهم طـرق الفصـل للمـواد الحيويـة ويمكـن بواسطتها فصل المركبات المتشابهة تماما فى خوصها الكيميائية والفيزيقية الأخرى التى يصعـب فصلـها بـأى طريقـة أخـرى ، مثـل الاحمـاض الأمينيـة والأحمـاض الدهنيـة والمشابهات الكيميائية للفيتامينات ، وغيرها ، وتقوم فكرة الفصل الكروماتوجرافى على أربعة مقومات رئيسية هى :

(١) المادة المازة التى يتحرك فيها المذيب حاملا المادة المراد فصلها

(٢) المذيب الذى يحمل المادة المراد فصلها

(٣) آلية الفصل

(٤) القوة المحركة للمذيب

وتنطوى عملية الفصل الكروماتوجرافى على علاقة مـا بـين المـادة السـاكنة التـى تسمى الطور الساكن والمادة المتحركة وتسمى الطور المتحرك .

والطور المتحرك الذى يمثله المذيب قد لا يكون بالضرورة سائلا وانما قد يكون سائلا أو غازا . والطور الساكن ليس بالضرورة ان يكون مادة صلبة فقد يكون مادة صلبة أو سائلة .

وعلى ذلك فانه فى عملية التحليل الكروماتوجرافى يسرى الطور المتحرك الذى يستخدم لحمل عينة المخلوط خلال أو بطور آخر غير قابل للامتزاج به أو سطح ماز ساكن وتنتقل المكونات الكيميائية المختلفة فى المخلوط من الطور المتحرك الى الطور الساكن وتعود مرة أخرى الى الطور المتحرك وتتكرر هذه العملية لعدة مرات خلال مسيرة عينة المخلوط ونتيجة لاختلاف زوبانية او امتزازية المواد الموجودة بالمخلوط تتخلف المواد الأكثر قابلية للذوبان أو المتزاز تدريجيا عن المواد الاخرى الاقل قابلية للذوبان او الامتزاز . وبعد وقت كاف من تحرك العينة يحدث فصل كامل لمكونات المخلوط .

تقسيم طرق الفصل الكروماتوجرافى

٢٠٢ - اولا تبعا للطور الساكن

يمكن تقسيم طرق التحليل والكروماتوجرافى تبعا لطبيعة الطور الساكن (المقوق الأول) الى قسمين رئيسين :

(١) التحليل الكروماتوجرافى بالامتزاز Adsorption chromatography

ويكون فيه الطور الساكن مادة صلبة أى سطحا مازا صلبا

(٢) التحليل الكروماتجوجرافى بالتقسيم partition chromatography

و يكون فيه الطور الساكن سائلا

٢٠٣ - تبعا للطور المتحرك

يمكن تقسيم طرق التحليل الكروماتوجرافى تبعا لطبيعة الطور المتحرك (المقوم الثانى) الى قسمين :

(١) التحليل الكروماتوجرافى الغازى Gas chromatography

وفيه يكون الطور المتحرك غازا . وفى هذه الحالة أما ان يكون الطور الساكن المستعمل معه صلبا فيسمى كروماتوجرافيا (غاز - صلب) Gas - Solid Chromatographyأو يكون الطور الساكن سائلا فيسمى تحليل كروماتوجرافيا (غاز - سائل) Gas - Liquid chromatography

(٢) التحليل الكروماتوجرافى السائل Liquid Chromatography

وفيه يكون الطور المتحرك سائلا . وقد يكون الطور الساكن صلبا وقد يكون سائلا ايضا .

٢٠٤ - تبعا لتجهيز الطور الساكن

ومن ناحية أخرى يمكن تقسيم التحليل الكروماتوجرافى تبعا لتجهيز الطور الساكن إذا كان صلبا :

(١) فقد يكون هذا الطور عبارة عن مسحوق من المادة المازة مكبوسا فى شكل عمود داخل أنبوبة زجاجية ويسمى هذا النوع من التحليل بالفصل الكروماتوجرافى بالأعمدة Colom Chromatography

(٢) قد يكون هذا الطور عبارة عن فرخ من الورق مخصوص "ورق ترشيح أو غيره) ويسمى هذا النوع من التحليل (الكروماتوجرافيا الورقية) Paper Chromatography

(٣) قد يكون هذا الطور عبارة عن طبقة رقيقة من الطور الساكن على لوح زجاجي ويسمى بالتحليل الكروماتوجرافي بالطبقة الرقيقة Thin Layer chromatigraphy (TLC)

٢٠٥ - رابعا: تبعا لآلية الفصل

يمكن تمييز طرق التحليل الكروماتوجرافي حسب آلية الفصل(المقوم الثالث): الى الطرق التالية :

الكروماتوجرافيا الامتزازية
Adsorption chromatography

وتعتمد إليه الفصل فيها على الامتزاز الاختياري (الانتقائي) للمكونات المستقلة في المخلوط المدروس . وذلك بواسطة مازات مناسبة . وتستخدم هذه الطريقة لفصل الالكتروليات والأبخرة والغازات .

الكروماتوجرافيا التوزيعية
Distribution chromatography

وتعتمد على استخدام التباين في معاملات التوزيع لمكونات المخلوط المدروس بين سائلين لا يمتزجان فأحد السائلين (الساكن) يكون موزعا على مادة مسامية (الحامل) . والأخر (المتحرك) هو مذيب لا يمتزج مع السائل الأول ويمرر هذا المذيب خلال

العمود بسرعة معتدلة . وبسبب الاختلاف فى قيم معاملى التوزيع يجعل سرعة انتقال السائل غير متساوية مما يسبب فصل مكونات المخلوط . وقد يأخذ هذا الأسلوب طرقا أخرى سوف نتحدث عنها فى حينها .

الكروماتوجرافيا بالتبادل الأيونى

Ion-Exchange chromatography

حيث تكون مكونات المخلوط روابط كيميائية مع طور ساكن راتنجى (Resn) بدلا من الامتزاز علية . وتنكسر هذه الروابط عند غسل العمود بمخلوط مذيب . وينتج عن سهولة انكسار هذه الترابطات فصل لمكونات المخلوط .

الكروماتوجرافيا الترسيبية

Priciptation chromatography

وتعتمد على تباين ذو بانية الرواسب التى تتكون من جراء تفاعل مكونات المخلوط المدروس مع كواشف خاصة محمولة على مادة شديدة التبعثر .

الكروماتوجرافيا بالأكسدة والاختزال

Oxidation - Reduction chromatography

يرجع فصل المواد فى هذه الطرق الى اختلاف سرعات تفاعلات الأكسدة والاختزال التى تجرى بين المؤكسد والمختزل الموجودين فى العمود من جهة وأيونات المحلول المدروس من جهة أخرى

الكروماتوجرافيا بالامتزاز وتشكل المعقدات

Complex formation chromatography

وتتوقف عملية الفصل فى هذا النوع على الاختلاف فى ثوابت عدم استقرار مركباتها المعقدة .

الكروماتوجرافيا بالترشيح
Filteration chromatography

وفيها تستخدم مواد غروائية هلامية القوام لها مسام كثيرة (تسمى مصفاة جزيئية) كطور ساكن فى عملية التحليل الكروماتوجرافى .

وتحتجز مسام هذه المواد جزيئات المخلوط الصغيرة بينما تعيد الجزيئات الأكبر حجما .و بذلك تتحرك الجزيئات الصغيرة بسرعات اعلى . ويمكن تسمية هذه الطريقة بالتحليل الكروماتوجرافى بالأبعاد وقد يسميها كيميائيو البوليميرات التحليل الكروماتوجرافى بنفاذ المادة الهلامية ، ويسمونها ايضا بطرق الفصل الكروماتوجرافى بالترشيح بالمادة الهلامية .

٢٠٦ -خامسا : تبعا للقوة المحركة للفصل

سبق ان قلنا انه فى التحليل الكروماتوجرافى يحدث تنازع على كل مركب من مركبات المخلوط المدروس بين كل من الطور الساكن والطور المتحرك فقد يتغلب هذا فى حين وقد يتغلب ذلك فى حين أخر ، وتختلف المركبات فى مدة بقائها مع الطور الساكن أو مع الطور المتحرك . ولو تم هذا دونما يتحرك الطور المتحرك لظل الموضوع على ما هو علية من اختلاط المكونات ولكن حركة الطور المتحرك تجعل كل مكون من مكونات المخلوط تنتقل لمسافة معينة فى اللحظات التى يكون فيها مع الطور المتحرك. وسبب حركة الطور المتحرك ذات اهمية كبيرة فى عملية الفصل و لذلك قسمت طرق التحليل الكروماتوجرافى تبعا لذلك الى قسمين أساسين هما :

(١) الكروماتوجرافى العادى : وتتم فيه الحركة دون تدخل خارجى بقوة أخرى بخلاف قوة حركة الطور المتحرك نفسها

(٢) الالكتروفوريسز Electrophoresis

وتتم فيه الحركة مع وجود قوة دافعة كهربية لتحريك مكونات الطور المتحرك داخله وتتم عن طريق توصيل طرفى الكروماتوجرافى بطرفى تيار كهربى ذو فرق جهد مناسب.

اما بالنسبة للقسم الأول وهو الكروماتوجرافات العادية فهو يشتهر باسم الكروماتوجرافيا على إطلاق الكلمة . بينما الأخر يشتهر بهذا الاسم المميز كروماتوجرافيا الالكتروفوريسز وقد شاع أسمه بكلمة الالكتروفوريسز وحدها ليظن البعض إنها نوع مستقل من انواع التحليل وإنها ليست من طرق الكروماتوجرافيا .

وبالنسبة لحركة الطور المتحرك فى الكروماتوجرافيا العادية فقد يتم بطرق مختلفة فى انواعها المختلفة حسب الظروف . فقد يكون بسبب الجاذبية الأرضية كما فى الكروماتوجرافيا الورقية الغازية Descending paper chromatography أو بالخاصية الشعرية كما فى الكروماتوجرافيا الصاعدةAscending paper chromatography.

الفصل السادس

ضبط تركيز أيون الأيدروجين

الموضوع الاول: حســـا ب رقم تركيز الايدروجين

الموضوع الثانى: نظـــــــــــرية الدلائل

الموضوع الثالث : قياس تركيز ايون الايدروجــــين

الموضوع الرابع : اجهــزة قياس ايون الايدروجين

الموضوع الخامس : المحاليل المنظـــــــــمة

الموضوع السادس : منحنى تركيز ايون الايدروجين

الموضوع الأول

حساب رقم تركيز الايدروجين

٢٠٧ - الاتزان الأيونى فى الماء

يعتبر الماء الوسط الرئيسى الذي تتـأين فيـه الالكتروليتـات المختلفـة وهـو يوصـل التيار الكهربى بدرجة قليلة جدا عندما يكـون نقيـا . ويعـزى الاعتقـاد الخـاطئ بعـدم قابلية الماء النقى للتوصيل الكهربى الى ان الأجهزة التى استخدمت فى بـادىء الأمـر لم تبلغ من الدقـة حـدا يسـمح بظـهور التوصيـل للمـاء النقـى . ويمكـن تفسـير التوصيـل الكهربى البطىء للماء بانقسام عدد قليل جـدا مـن الجزيئـات الى أيونـات الأيدروجـين والايدروكسيل طبقا للمعادلة التالية :

$$HOH \leftrightarrow [H^+] + [OH^-]$$

$$K = \frac{[H^+] \,.\, [OH^-]}{[H_2O]}$$

ويكون تركيز كلا من (H^+) . (OH^-)ضئيل جدا . لأن تأين الماء ضعيفا . وبذلك يحتوى الماء النقى على كمية كبيرة جدا من الجزيئات غير المتأينه . ونتيجـة

لذلك اتجه الرأى نحو إهمال تركيز الجزيئات غير المنقسمة (المقام) واعتباره [١] واحد صحيح واحتسابه ضمن ثابت الاتزان المذكور ويمكن إيضاح ذلك بمثال عددى .

فاللتر من الماء يحتوى على ٥٥,٥ مول فإذا فرض ان هذا التركيز قد تغير بدرجة ٠.١ مول فى تفاعل معين أى استهلك ٠.١ مول من الماء فان التركيز الجديد للجزيئات غير المنقسمة فى الماء يصبح ٥٥.٤مول/لتر و يلاحظ ان الفرق بين القيمتين اقل من ٠.٠٢٪ ولذلك يمكن النظر الى ان تركيز جزيئات الماء غير المنقسمة لجميع الأغراض العملية ثابتا لم يتغير ويعبر عن ذلك رياضيا كالأتى :

$$HOH \times K = (OH^-) \, . \, (H^+)$$

وحيث ان تركيز :HOH ثابت . أذن :

$$[H^+] \, . \, [OH^-] = K \times \text{ثابت} = K_w$$

ويسمى (K_w)بثابت انقسام الماء ويساوى ١×١٠^-١٤ فى درجة الحرارة العادية ، وبذلك يصبح تركيز الأيونات المختلفة فى الماء النقى فى درجات الحرارة العادية كالآتى :

$$K_w = (H^+). (OH^-) = 1 \times 10^{-14}$$

وبما ان تركيز (H^+) = تركيز (OH^-)

أذن تركيز (H^+) فى الماء النقى = $\sqrt{1 \times 10^{-14}} = 10^{-7}$

٢٠٨ - رقم pH

اصطلح على ان يرمز للوغاريتم السالب بالرمز (p) وعلية يفسر الرمز pH بأنه اللوغاريتم السالب لتركيز أيون الأيدروجين . ففى حالة الماء كما سبق ان عرفنا يكون تركيز أيون الأيدروجين كالتالى :

$$(H) = \sqrt{K_w} = ١٠^{-٧}$$

وبحساب اللوغاريتم لكل من الطرفين فان :

$$\log.\ (H^+) = \log.\ (10^{-7}) = -7$$

وبحساب اللوغاريتم السالب المصطلح عليه بالرمز (p)

$$pH = -(-7) = 7$$

وبنفس الطريقة يمكن حساب (pOH) للماء على انه (7)

أى انه دائما يكون $pH + pOH = pK_w = 14$

٢٠٩ - تأثير الاحماض والقواعد على pH , pOH

عند إضافة أحماض أو قلويات الى الماء فان تركيز أيون الأيدروجين والايدروكسيل تختلف عنها فى الماء النقى . ولكن تتشابه محاليل هذه الاحماض والقلويات مع الماء فى ان حاصل ضرب تركيز أيونات (H^+) وتركيز (OH^-) واحد يساوى $K_w = ١٠^{-١٤}$

فإذا أضيف حمض أو قاعدة الى الماء فان العملية تكون عبارة عن إضافة أيون مشترك مع أيونات الماء الموجودة فى الطرف الأيسر من المعادلة الخاصة به . ويسبب

ذلك اختلاف فى الاتزان . ويتجه التفاعل نحو تكوين الماء H_2O نتيجة اتحاد كمية من (H^+) مع كمية مساوية من (OH) أما إذا أضيف الى الماء مادة تقلل تركيز (H) أو (OH) فان النتيجة هى تأين الماء الى أيونات ويفهم من ذلك ان وجود حمض أو قلوى فى الماء يجعل تركيز أيون (H) أو (OH) هو تركيزه الناتج من التأين هذا الحمض أو القاعدة .

٢١٠- مثال

احسب قيمة pH فى محلول يحتوى على أيونات الأيدروجين التى يبلغ تركيزها ٠.٠٠٤٥٦ جم - أيون / لتر .

الحل

(H^+) = ٠,٠٠٤٥٦ = ٤.٥٦ × ١٠^-٣^

(pH) = - لو (٤,٥٦ × ١٠^-٣^) = ٢.٣٤

٢١١ - مثال

احسب pH فى محلول 0.1N من حمض HCL علما بان الحمض يتأين تماما .

الحل

حيث ان احمض يتأين تماما . أذن تركيز أيون الأيدروجين هو نفسه تركيز الحمض فى المحلول ويساوى = ٠.١ مول - أيون / لتر

pH = – لو ١٠^-١ = ١

٢١٢ - مثال

احسب pH في محلول 0.1M من حمض الخليك إذا كانت درجة تأينه ١.٣ ٪

الحل

(H^+) = ٠.١ × ٠,٠١٣ = ٠.٠٠١٣

pH = –لو (١٣ × ١٠^-٤) = ٤–لو ١٣

= ٢.٨٥

الموضوع الثانى

نظرية الدلائل

THEORY OF LNDICATORS

٢١٣ - مقدمة

تستعمل فى عملية المعايرة للتعادل بين حمض وقاعدة مواد تعرف باسم الأدلـة أو (الدلائل) Indicators وتسمى فى هذه الحالة دلائـل حمض – قاعدة

Acid - Basic Indicatorsوهى عبارة عـن مـواد تمتـاز بتغـير لونـها فـى حدود معينة تبعا لتغير تركيز أيونات الأيدروجين أو والايدروكسيل فى الوسـط المحيـط بها . أما عن تركيبها الكيماوى فهى عبارة عن أحماض وقواعـد ضعيفـة ذات تركيـب معقد ولذلك يستعمل الاصطلاحين : دليل حمض أو حمضى . دليـل قـاعدة أو قـاعدى للإشارة الى تركيبها ، كما انه يرمز لها بالرمز H In فى حالة الأدلة الحامضة . In OHفى حالة الأدلة القاعدية.

ويلاحـظ انـه عنـد معـايرة حمـض مـع قلـوى لا يمكـن أدراك نقطـة التعـادل إلا باسـتخدام دليـل مناسـب . وتتميـز هـذه الأدلـة بأنـها تكـون فـى حالتـها المتأينـة Ionized ذات لـون مختلـف عـن اللـون فـى الحالـة الجزئيـة (غـير المتأينـة) Unionosed ومن أمثلة الأدلة المستخدمة فى عمليات المعايرة . الفينول فيثالين (حمض) . والمثيل البرتقالى (قاعدة) ويوجد ايضا صبغة زهرة الشمس والفينول الأحمـر والمثيل الأحمر وغيرها كثيرا . انظر ملحق (٧) .

٢١٤ - تفسير تغيير اللون

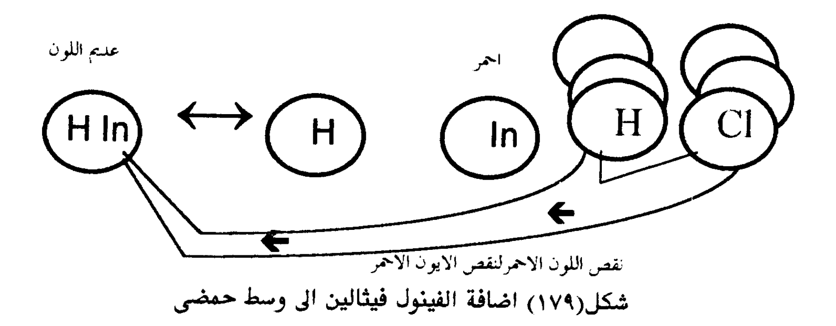
قد فسر اسوالد Ostwaldحدوث اللون على الوجه التالى:

إذا فرض ان الفينول فيثالين وهو حمض ضعيف يتأين على الوجه التالى :

$$H\,In \leftrightarrow H^{+} + In^{-}$$

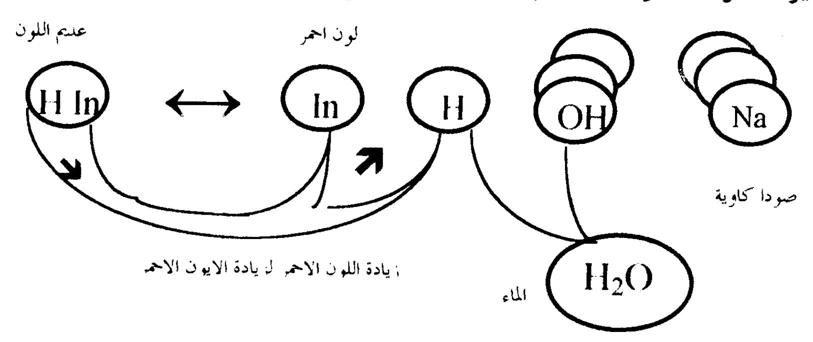
عديم اللون   عديم اللون   أحمر

فإذا أضفنا حمض ما (HCL مثلا) فانه ينشأ عن وجود أيونات الأيدروجـين (H^{+})ان يحدث خللاً فى حالة الاتزان ويتجه التفاعل ناحية اليمين لتكوين جزيئات الفينول فيثالين عديم اللون شكل(١٧٩).



شكل(١٧٩) اضافة الفينول فيثالين الى وسط حمضى

أما إذا أضيف قلوى مثل **NaOH** فان التفاعل يتجه الى اليســار لان أيونـات الايدروكسيل (OH^-) تتحد مع أيونات (H^+) لتكوين جزيئــات المـاء غـير المتينـة فتختل حالة الاتزان للدليل فيحدث زيادة فى عدد الجزيئات المتأينة من الدليل وبذلك يزداد اللون الأحمر نتيجة الأيونات (In^-) كما فى شكل (١٨٠)



شكل (١٨٠) الفينول فيثالين فى الوسط القلوى

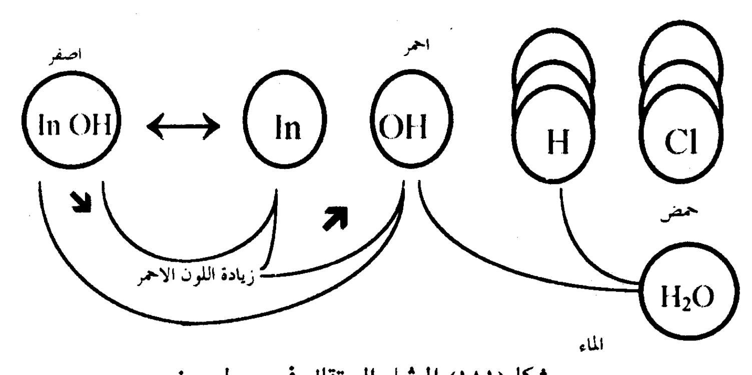
وعلى ذلك يكون الفينول فيثالين عديم اللون فى الوسط الحمضى واحمر فى الوسط القلوى .

والمثيل البرتقالى عبارة عن قاعدة ضعيفة ، وعند أذابته فى المحلول نحصل على الاتزان التالى :

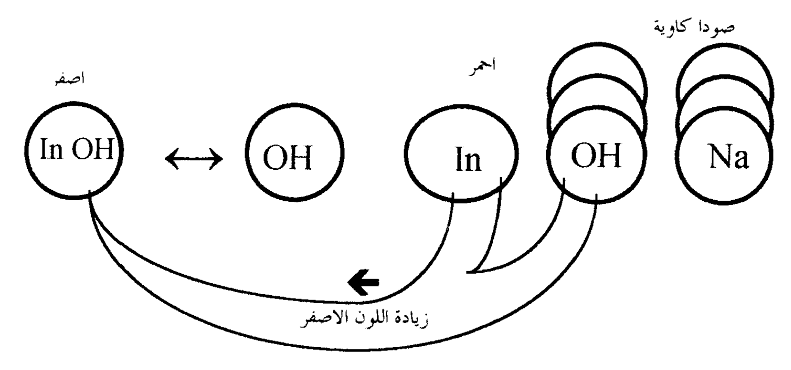
$$InOH \longleftrightarrow In^{+} + OH^{-}$$

اصفر　　　احمر　　　عديم اللون

وتبعا لتفسير استرا لد Ostwald عند إضافة حمض الى الميثيل البرتقالى يتجه التفاعل ناحية اليسار معطيا أيونات الميثيل (In^{+}) الحمراء شكل(١٨١) ، بينما يؤدى إضافة القلوى الى زيادة اللون الأصفر نتيجة سرعة اتجاه التفاعل ناحية اليمن وتكون جزيئات الدليل ذات اللون الأصفر شكل (١٨٢) .



شكل(١٨١) الميثيل البرتقالى فى وسط حمضى



شكل (١٨٢) الميثيل البرتقالى فى وسط قلوى

ولذلك يكون لون الميثيل البرتقالى احمراً فى الوسط الحمضى واصفراً فى الوسط القلوى .

ويتضح مما سبق ان لون الدليل يتوقف على درجة تركيز أيون الأيدروجين فى الوسط الذى يتم فيه التفاعل ، أو ما يسمى بالرقم الأيدروجينى pH للمحلول وقد وجد ان الدليل لا يتغير لونه عند رقم أيدروجينى محدد ولكن يتغير لونه خلال مدى خاص يعرف بالمدى الأيدروجينى للدليل ، وهو يختلف من دليل لآخر ، كما يتضح ذلك من ملحق (٧) .

٢١٥ - مدى صلاحية الدليل Indicator range

لو فرضنا ان دليلا ما له لون جزيئى (أ) ولون ايونى (ب) وانه يتأين هكذا :

$$H\,In \leftrightarrow H^+ + In^-$$

لون (أ) لون (ب)

فانه بتطبيق قانون فعل الكتلة فى حالة الاتزان يمكن إيجاد ثابت الدليل كالأتى:

$$K_{In} = \frac{[H^+]\ .\ [In^-]}{H\,In}$$

ومن هذه المعادلة نجد ان :

$$H^+ = K_{in}\ .\ \frac{H\,In}{In^-}$$

أو

$$H^+ = K_{In} \times \frac{\text{شدة اللون (أ)}}{\text{شدة اللون (ب)}}$$

وبذلك فإن شدة اللون تتوقف على تركيز كل من الدليل المتأين والدليل غير المتأين وقد وجد انه لكى تحس العين المجردة بالتغير فى اللون فلابد ان يكون أحد اللونين ذا شدة تساوى عشرة أضعاف شدة اللون الآخر ، أى لكى يظهر اللون (أ) يجب ان يكون :

$$H^+ = 10\,K_{in} \quad \& \quad pH = pK_{In} - 1$$

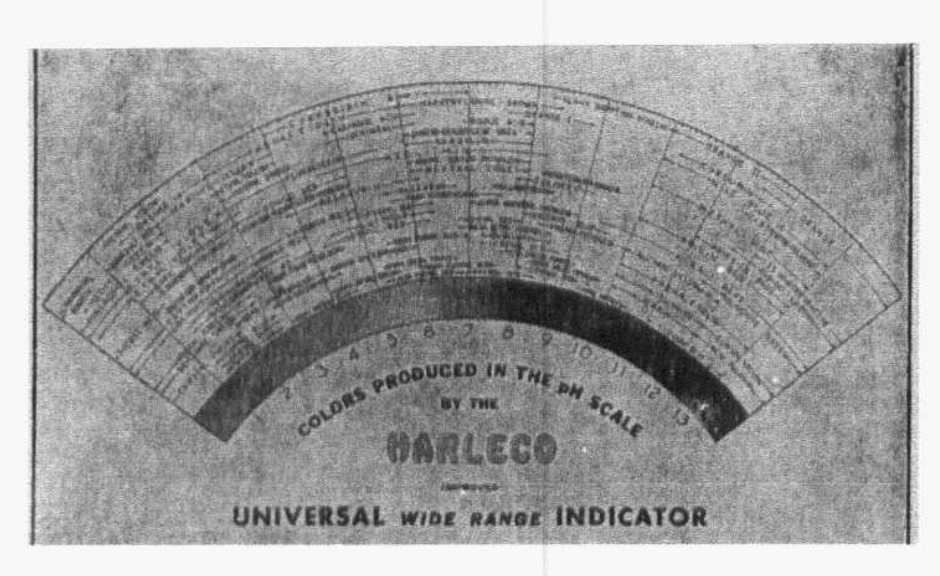
ولكى يظهر اللون (ب) يجب ان يكون

$$H^+ = \tfrac{1}{10}K_{in} \quad \& \quad pH = pK_{In} + 1$$

ومن هذا نرى انه لكـى يتغير لـون الدليـل يجـب ان يتغـير تركـيز أيـون (H) فى مدى يتروح بين $10\ K_{In}$ & $\frac{1}{10}K_{in}$

٢١٦ -الدليل العام

أمكن باستعمال مخلوط من أدلة مختلفة الحصول على دليل يعرف بالدليل العـام Universal indicatorوقد أمكن معرفة الرقـم الأيدروجينـى للمحلـول الـذى يضاف إليه إذ تتغير الوان الأدلة المكونة له كل منها تبعا لتأينه ولكـن نتيجـة اختـلاط هذه الألوان معا يظهر لون واحد مميز لكل مـدى صغـير جـدا مـن الـتركيز الأيدروجـين شكل (١٨٣).



شكل (١٨٣) الدليل العام و مفتاحة مسجل على الورقة المشبع بها

ولا يكفى لكى يكون الدليل ذا فائدة عملية ان يتغير لونه بتغير الرقم الأيدروجين فقط ولكن يجب ايضا ان تتوفر فيه الشروط التالية :

٢١٧ - شروط الدليل الجيد

(١) ان يحدث التحول فى لونه بسرعة

(٢) ان تكون ألوانه زاهية واضحة

(٣) إلا يتأثر بوجود الأملاح والمواد الأخرى الى حد يؤثر على لونه

(٤) ان يظهر تأثيره بالمحلول ولو كان المحلول مخفف جدا

(٥) ان يكون تأثيره الحمضى أو القلوى ضعيف جدا .

(٦) ان يظهر له لون بإضافة اقل كمية ممكنة منه.

(٧) ان يناسب التفاعل المراد قياسه فيه .

(٨) ان يكون مدى صلاحيته صغيرا بقدر الإمكان.

الموضوع الثالث

قياس تركيز أيون الأيدروجين

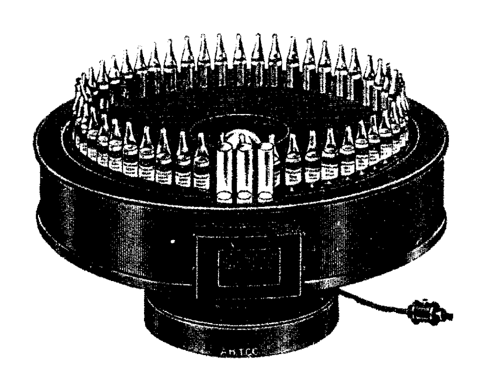
تحدثنا فى الموضوع الأول عن أهمية قياس pH ونظرية تركيز أيون الأيدروجين فى المحاليل ودلالتها الكيميائية ، ومعادلتـها الرياضيـة بشـيء مـن الإيجـاز ، و ألان نتحدث عن طرق قياس تركيز أيون الأيدروجين (pH)

٢١٨ - أولا : باستخدام الأدلة

الأدلة Indecatorsعبـارة عـن مـواد كيميائيـة معقـدة الـتركيب ، تعطـى أيوناتها ألواناً مميزة عن جزيئاتها ، وتستخدم الأدلة السائلة فى صورة محـاليل لمعرفـة

نقطة التعادل فى عمليات المعايرة Titrationولكل دليل مدى معين من pH يعمل فيه ليناسب تفاعل معين فى عمليات المعايرة هذه . وقد تستخدم هذه الأدلة فى صورة محاليل مختلطة يخلط فيها اكثر من دليل لتعطى مدى ضيق من H ويكون استخدامها اكثر دقة فى هذه الحالة .

و تستخدم محاليل هذه الأدلة لتعطى لونها المميز عند درجة pHمحددة تكتب على أنبوبة تحتوى على الدليل و تصف هذه الانابيب فى قرص دائرى كما فى شكل (١٨٤) حيث يوضع المحلول المراد قياسه فى أنبوبة مماثلة و يقارن مع الدليل الذى يعطى ذات اللون.



شكل(١٨٤) مقارنة المحلول بالوان الادلة

٢١٩ - عيوب الأدلة

(١) لكل دليل مدى واسع نسبيا حتى يظهر لونه واضحا للعين المجردة مما يجعل استخدامه غير دقيق فى حالة ما إذا كان المطلوب معرفة pHبالضبط . لذا لا تستخدم إلا فى عمليات المعايرة Titrationفى الكيمياء التحليلية الحجمية تقريبا.

(٢) الدليل مادة كيميائيـة ، ومـن ثـم فـان زيادتـها فـى المحلـول وخاصـة فـى التحاليل الدقيقة تعطى تفاعلات جانبية مع المواد الكيميائية المستخدمة فـى التحليـل تؤثر على النتيجة النهائية ، كما ان لهـا حـاصل إذابـة يؤثـر الى حـد مـا علـى ظـهور التفاعلات الاساسية بالدرجة الكافية لملاحظتها .

(٣) الاعتماد فى تمييز الألوان يكون بالعين المجردة ومن ثم تختلف دلالـة اللـون وخاصة الألوان المتداخلة أو الضعيفة من شخص لشخص حسب قدرة عينه علـى تميـيز الألوان .

(٤) لا يمكن استخدام المحاليل معها إلا مرة واحدة حيث إضافتها الى المحـاليل يفسد هذه المحاليل فلا يمكن تكرار القيـاس عليـها أو اسـتخدامها بعـد ذلـك لأغـراض أخرى .

وفى جدول (٤) بعض الأدلة الشائعة والألوان التى تعطيها عند درجات حموضـة مختلفة .

٢٢٠ - استعمال الورق

جهزت أوراق خاصة مشبعة بالأدلة تعطى ألوانا معينه عند درجات pHخاصة بها وتستخدم كل منها عند درجة pHخاصة . كمـا جـهزت أوراق مشبعـة بواسـطة مواد كيميائية (أدلة متدرجة) تعطـى ألوانـاً مختلفـة حسـب اختـلاف درجـة pH وذلك بخلط العديد من الأدلة العادية بحيث تختلف فيمـا بينـها فـى مـدى معـين مـن درجات pH.

جدول (٤) بعض الادلة الشائعة للمعايرة

اسم الدليل	من pH	اللون	الى pH	اللون
Acid cresol red	٠,٢	احمر	١,٨	اصفر
Acid metcresol purple	١,٢	احمر	٢,٨	اصفر
Thymol blue	١,٢	احمر	٢,٨	اصفر
Benzo yellow	٢,٤	احمر	٤,٠	اصفر
Bromcresol green	٣,٨	اصفر	٥,٤	ازرق
Bromphenol blue	٣,٠	اصفر	٤,٦	ازرق
Methyl red	٤,٤	احمر	٦,٠	اصفر
Chlorphenol red	٥,٢	اصفر	٦,٨	احمر
Bromcresol purple	٥,٢	اصفر	٦,٨	قرنفلى
Bromthymol blue	٦,٠	اصفر	٧,٦	ازرق
Phenol red	٦,٨	اصفر	٨,٤	احمر
Cresol red	٧,٦	اصفر	٨,٨	احمر
Metcresol purple	٧,٦	اصفر	٩,٢	قرنفلى
Thymol blue	٨,٠	اصفر	٩,٦	ازرق
Phtholeine red	٨,٦	اصفر	١٠,٢	احمر
Tolyl red	١٠,٠	احمر	١١,٦	اصفر
Parazo orange	١١,٠	اصفر	١٢,٦	برتقالى
Acyl blue	١٢,٠	احمر	١٣,٦	ازرق

٢٢١ - الاوراق البسيطة

عبارة عن شريط من الورق المشرب بأحد الأدلة بحيث تعطى ثـلاث ألـوان واكـثر مع اختلاف درجات pH مثل صبغة زهرة الشمـس Litmus . حيـث ان الورقـة تعطى لونا ازرقا فى الوسط القلوى من ٧,٥ - ١٤ ولونا احمر فى الوسط الحمضى من صفر - ٦,٥ ولونا بنفسجيا فى الوسط المتعادل ٧ .

٢٢٢ - الأوراق المتدرجة

شرائط من الورق المشرب بمخلوط الأدلة بحيث يتغير لونها بتغير درجات pH ومنها أنواع مختلفة . فعلى سبيل المثال هناك أنواع كما فى شكل(١٨٥) . عبارة عـن شريـط مـن الـورق عليـه فـى المنتصـف مربـع مشـرب بالأدلـة المختلطـة وفـى بقيـة الورقـة مربعـات ملونـه موضـح علـى كـل منـها درجـة pH.

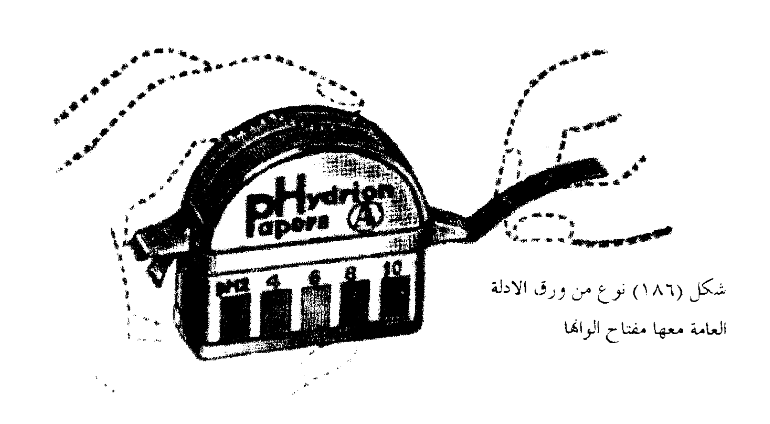
٤,٢
٤,٤
٤,٦
٤,٨
بقعة الدليل
٥,٠
٥,٢
٥,٤
٥,٦

شكل(١٨٥)

وتغمس الورقة فى المحلول المراد قياس pH له فتتلـون بقعـة الدليـل بـاللون المناسب الدال على درجة pH ثـم تقـارن مـع الـوان البقـع الاخـرى فـى الورقة و يكون pH للمحلـول المـراد قياسه هى الدرجة المدونة علـى البقعـة التى شبه فى لونها لون بقعة الدليـل .

ولكل نوع من هذا الورق مدى معين و هو يغطى درجة pH برقم عشرى واحد.

وهناك أنواع عبارة عن شريط مشبع جمعية بالأدلة المختلطة ومرفق مع كـل علبـة مفتاح موضح علية الألوان المختلفة التى يعطيها الشريط وعلى كل لون مدون رقـم pH وعند غمس جزء من هذا الشريط فى المحلول المراد قياسه تتلون بلون ما ، يقارن بذلـك المفتاح لمعرفة درجة pH الخاصة به شكل (١٨٦) .



شكل (١٨٦) نوع من ورق الادلة العامة معها مفتاح الوانها

٢٢٣ - مميزات وعيوب ورق -pH

يتميز ورق pHبسهولة الاستعمال وقلة التكاليف وإمكان استعمال المحلول المقاس دون اتلافة بالدليل ، كما انه دقيق للقياس الذى يتطلب الدقة اكثر من ذلك كما انه يعتمد على الرؤية بالعين المجردة ويكون له بذلك نفس عيب الدليل اللونى .

الموضوع الرابع

اجهزة قياس ايون الايدروجين

٢٢٤ - الفكرة

انه إذا مر تيار كهربى فى محلول متأين ، فان الأيونات السالبة تنجذب الى القطب الموجب بينما الأيونات الموجبة فتنجذب نحو القطب السالب ، وانه نتيجة لتراكم هذه الأيونات حول القطب تنشأ عنها مقاومة للتيار الكهربى تسمى "مقاومة الاستقطاب" و من ناحية اخرى فان هذه المقاومة ينتج عنها بالنسبة للتيار الكهربى ما يلى :

(١) تغير فى فرق الجهد بين القطبين

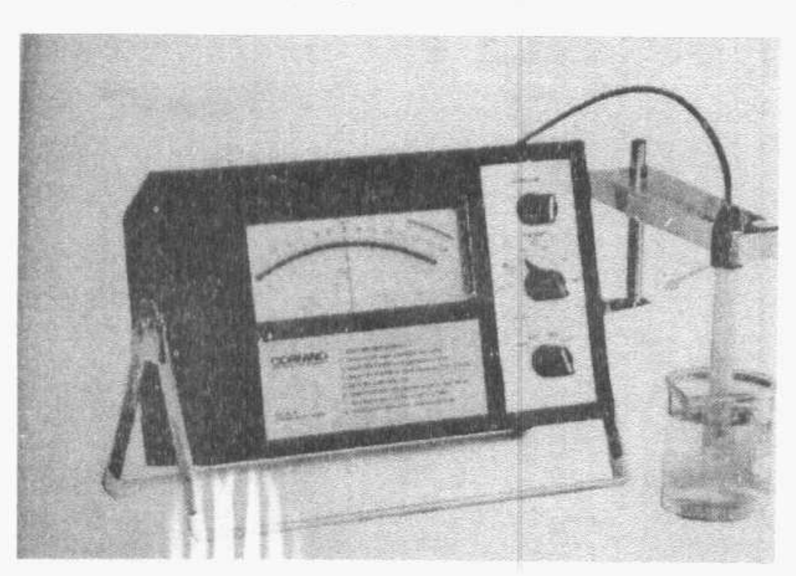
(٢) نقص فى شدة التيار

(٣) ارتفاع فى درجة الحرارة لمقاومة التيار الكهربى

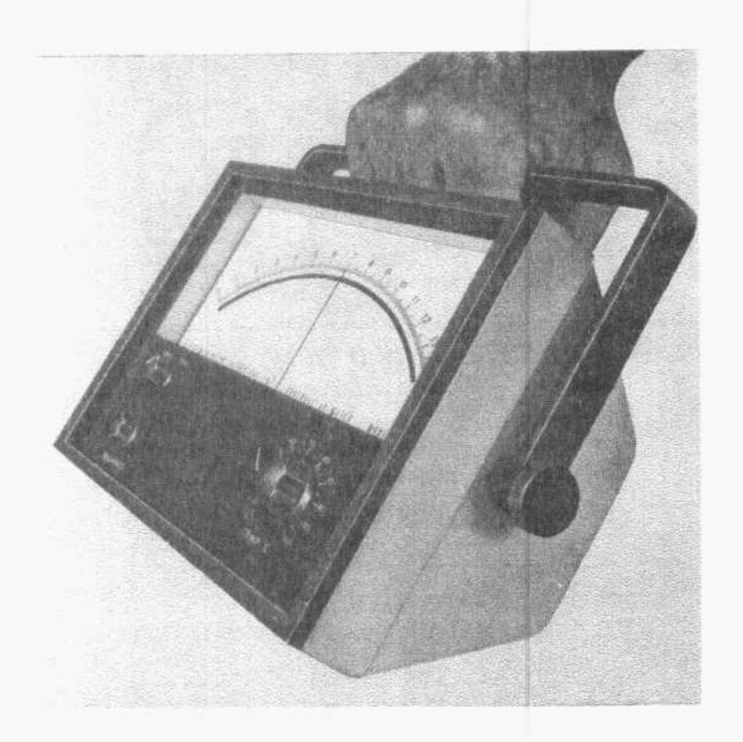
ولقد صممت عدة أنواع من أجهزة قياس pH تعتمد فكرة عملها على قياس إحدى هذه التغيرات شكل (١٨٧ ، ١٨٨ ، ١٨٩ ، ١٩٠ ، ١٩١) ومن البديهى إننا لو وضعنا فى الاعتبار مقدار المقاومة على العمود السالب الذى تتراكم علية الأيونات الموجبة (أيونات الأيدروجين) فان المقاومة تزداد كلما زادت كمية أيونات الأيدروجين فى المحلول أو بمعنى آخر يقل فرق الجهد .



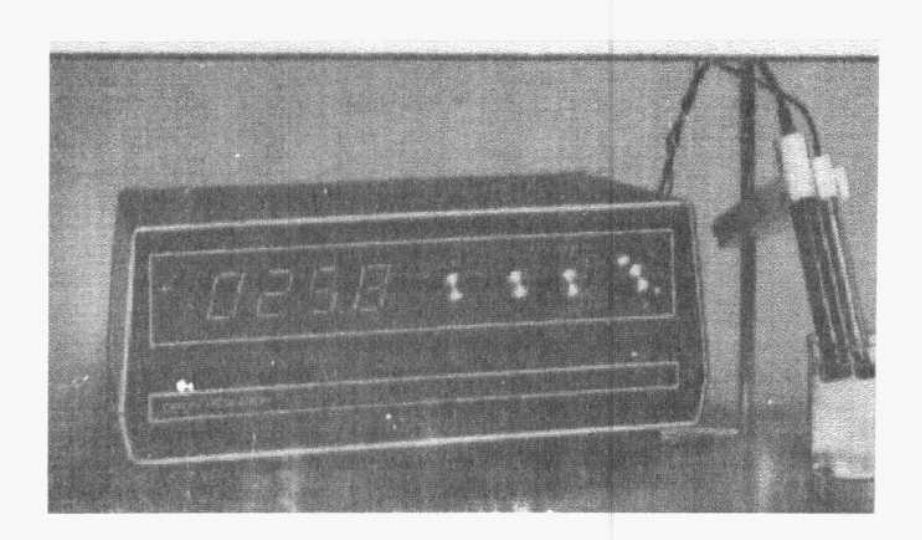
شكل(١٨٧) جهاز قياس **pH** من النوع القديم يعمل بالكترودين



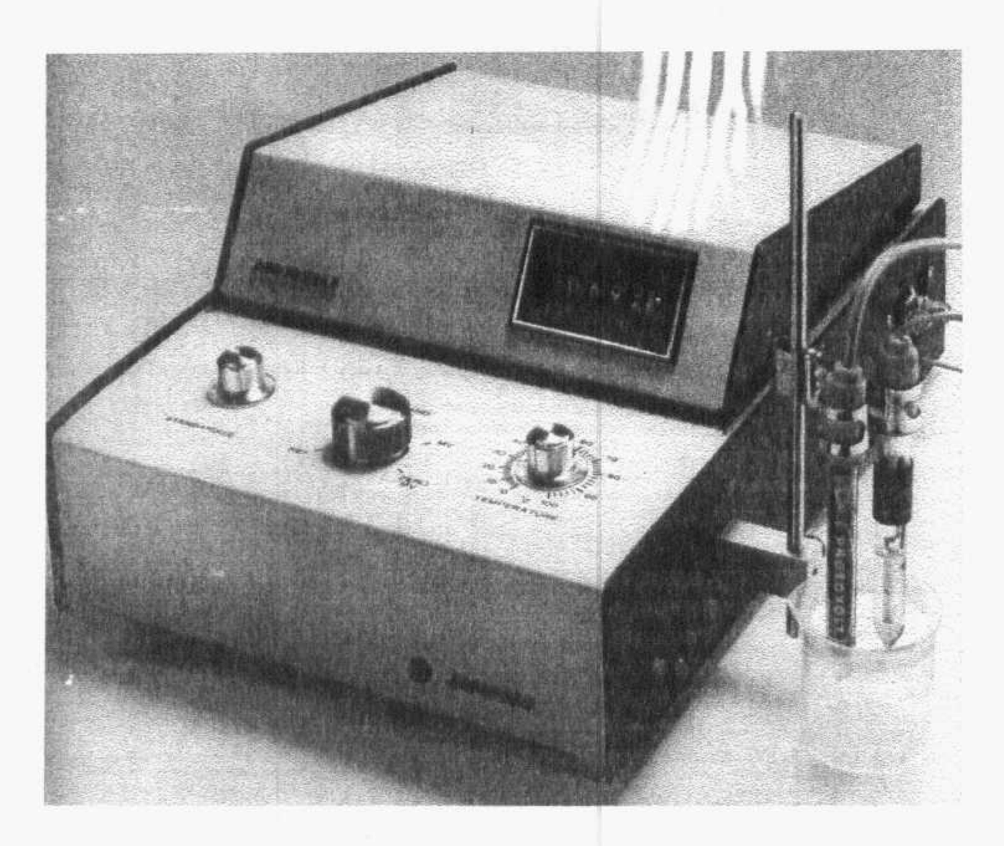
شكل (١٨٨) جهاز قياس pHحديث نسبيا يعمل بالكترود مفرد



شكل (١٨٩) نوع حديث من اجهزة قياس pHيحمل باليد و يعمل بالبطارية



شكل (١٩٠) نوع حديث من مقاييس pH الرقمية



شكل (١٩١) نوع حساس دقيق من اجهزة قياس pH الرقمية الحديثة

٢٣٥ - التركيب

يتركب الجهاز كما فى شكل(١٩٢) من الكترودين هما :

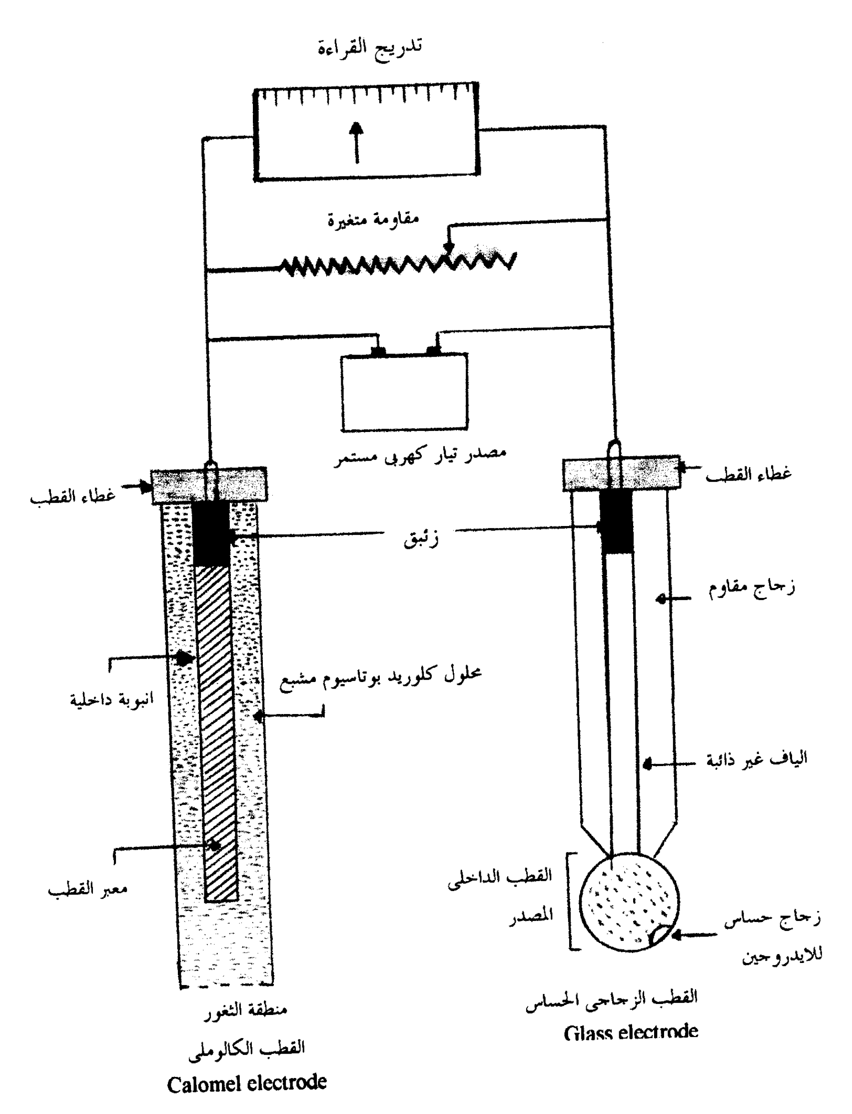
(1) Referance electrode (calomel electrode)

شكل(١٩٣)

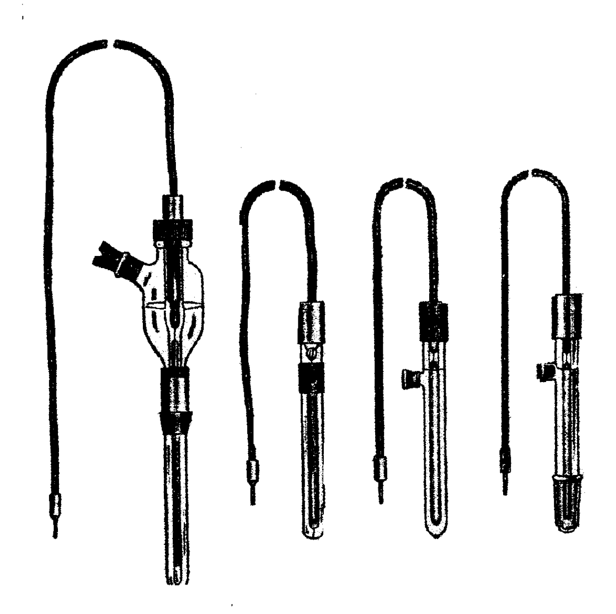
(2) Sensing electrode (glass electrode)

شكل(١٩٤)

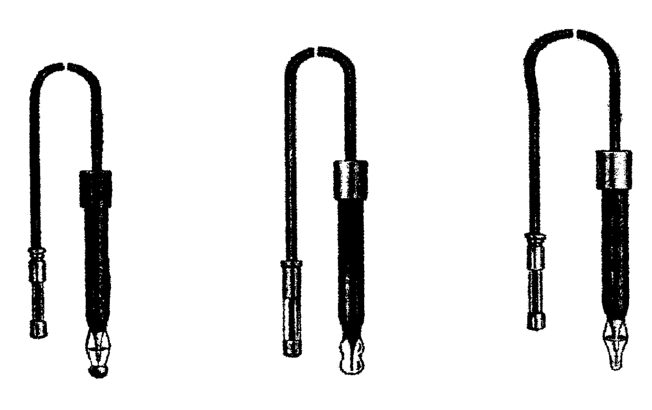
ويقوم الجهاز بقياس فرق الجهد بين هذين الالكترودين .



شكل (١٩٢) رسم تخطيطى لجهاز قياس درجة تركيز الايدروجين pH-meter



شكل (١٩٣) انواع مختلفة من الألكترود الكالوملى Calomel electrodes



شكل (١٩٤) انواع مختلفة من الألكترود الزجاجى الحساس Glass electrodes

٢٢٦ - طريقة التشغيل والاستعمال

(١) افتح مفتاح التشغيل ولاحظ ظهور اللون الأحمر بواسطة لمبة صغيرة بالجهاز واتركه لمدة نصف ساعة قبل الاستعمال .

(٢) ضع المحلول المنظم Buffer solutions فـى المكـان المعـد لوضـع العينـة فـى كأس صغير ثم اغمس كلا من الالكـترودين الى المنتصـف مـع ملاحظـة ان بعـض الأجهزة بها عمود واحد مركب به كلا من الالكترودين لسهولة العمل .

(٣) اضبط مفتاح درجة الحرارة على درجة حـرارة المكتوبـة علـى زجاجـة Buffar وهى عادة ما تكون (٢٠ْم)

(٤) ادر مفتاح الاستعمال على وضع العمل ولاحظ ثبات المؤشر لمدة نصـف دقيقـة ، إذا كان المؤشر ثابتا على رقم واحد دون تحرك الى اليمين أو الشمـال دل ذلـك علـى استعداد الجهاز للعمل والعكس يكون أما ان الجـهاز لم يتـم تسـخينه بعـد أوان التيار الكهربى مذبذب

(٥) فى بعض أنواع الأجهزة يوجد مفتاح لضبط المؤشـر علـى (٧) حيـث يتـم بـه ضبـط الجهاز قبل الاستعمال ، ثم تجرى الخطوات الأخرى كما سبق .

(٦) اضبط المؤشر على رقم pH الخاص بالمحلول المنظـم Buffer solution باستخدام مفتاح الضبط الخاص بذلك .

(٧) ضع مفتاح الاستعمال على وضع الراحة وارفع العمود مـن المحلـول المنظم وارفـع المحلول.

(٨) اغسل العمود بالماء المقطر بحرص

(٩) تقاس درجة حرارة المحلول المراد قياس pH له بواسطة ترمومتر ثم تضبط هذه الدرجة على الجهاز بواسطة مفتاح خاص بذلك .

(١٠) يوضع المحلول المراد قياسه فى مكانه بداخل كأس زجاجى . يغمس العمود فيه الى المنتصف تقريبا .

(١١)ادر مفتاح القراءة على الوضع(١٤-٠) واقراء على التدريج فتكون هى درجة pH للمحلول .

(١٢) فى بعض الاجهزة يكون مفتاح العمل يعطى قراءة برقم عشرى (ويعطى رقمين عشريين اخرين على نفس التدريج بحركة اخرى لنفس المفتاح . واحيان اخرى يكون لكل من هذين الكسرين مؤشر وتدريج ومفتاح مستقل .

الموضوع الخامس

٢٢٧ـ المحاليل المنظمة Buffer solution

عبارة عن محاليل ذات تركيز أيدروجين ثابت . ويمكن بواسطتها ضبط جهاز pH- meter وهى توزيع فى صورة مسحوق قابل للذوبان بحيث يمكن اذابة وزن معين منه فى حجم معلوم ليعطى درجة حموضة ثابتة فى درجة ٢٠ْم عادة تكون موضحة عليه . وفى حالة غياب هذا المحلول يمكن تحضير محلول قياس يعطى pH ثابت باذابة بعض الأملاح النقية فى احجام خاصة من الماء المقطر لتعطى درجة pH خاصة وتستخدم لضبط الأجهزة . والجداول التالى يوضح بعض هذه المحاليل القياسية مقاسه عند (٢٥ْم) .

جداول (٥) :يوضح بعض المحاليل القياسية لل pHعلى (٢٥م) مقاسا تركيزها بالمول .

Sabstances	pH
0.05 M - HCl + 0.09 M- KCl	2.07
0.1M- potassium tetraoxalat	1.48
0.1M- potassium dihydro- gencitrate	3.72
0.1M-acetic acid + 0.1M sodium acetate	4.64
0.01M- KH_2Po_4+ 0.01M-Na_2HPO_4	6.85
0.05M- Borax	9.18
0.025M- $NaHCO_3$+ 0.025M- Na_2CO_3	10.00
0.01M- Na_3Po	11.72

والجدول(٦) يوضح درجة pH التقريبية للمواد الشائعة الاستعمال على درجة (٢٥°م) بتركيز ٠,١ مول في اللتر من الماء المقطر ويمكن استخدامها في حالة نقاوتها لضبط درجة pH على الأجهزة ان لم يتوفر غيرها .

جدول(٦) درجات pH للمواد الشائعة الاستعمال

Substances	pH	Substances	pH
Hydrochloric acid	1.1	Pot . bicarbonate	8.2
Oxalic acid	1.3	Sod. Bicarbonate	8.3
Sulforic acid	2.1	Sod . acetate	8.9
Citric acid	2.1	Borax	9.2
Ammon chloride	4.6	Pot . acetate	9.7
Boric acid	5.3	Sod . Carbonate	11.5
Ammon. Sulfate	5.5	Sod. Hydroxe	12.9
Ammon . Oxalate	6.4		

الموضوع السادس

٢٢٨ـ قياس منحنى تركيز أيون الأيدروجين عمليا

العلاقة بين تركيز أيون الأيدروجين وتركيز المادة الكيميائية المسببة لـه لا تـأخذ علاقة خطية فى مدى (صفر – ١٤) وانما تأخذ علاقة يمكن توضيحها عمليا كالأتى :

أولا : نحضر محاليل باستخدام كل من 0.1M-HCl & 0.1 M- NaOH و نفس المحاليل بتركيز 0.001 M و نسجل البيانات كما فى جدول (٧)

ثانيا : نضبط pH-meter كما سبق شرحه ثم نقرأ درجة pH لكل مـن المحاليل السابقة ونرسم المنحنى الخاص بها . فنلاحظ المنحنى الموضح فى شكل(١٩٥)

٢٢٩ - اسئلة ومسائل للمراجعة

(١) ما هو التركيز بالمولر لمحلول من حمض الخليك درجـة تأينـه ١،٣٤ ٪ فـى درجـة ٢٥ م إذا علمت ان ثابت التـأين لحمـض الخليـك فـى هـذه الدرجـة يسـاوى١،٨ ×١٠^-٥

(٢) احسـب درجـة تركيز أيونـات الأيدروجـين عندمـا تكـون درجـة تـأين حمـض الايدروسيانيك ٠،٠١٪علما بأن ثابت تأينه ٧،٢ × ١٠^-١٠

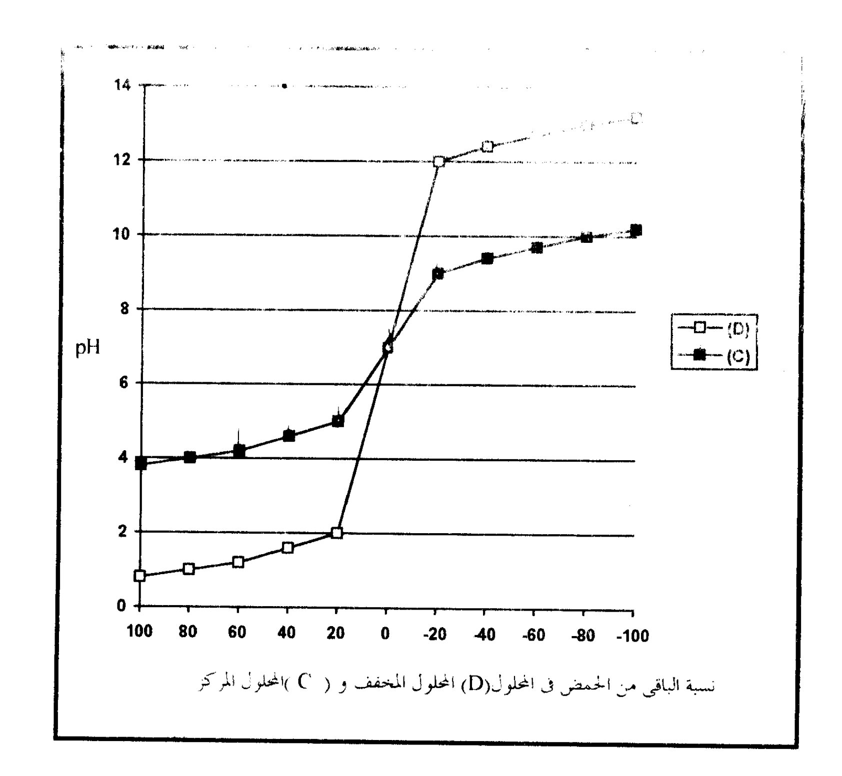
(٣) احسب قيمة (pH) فى محلول يحتـوى على أيونـات الأيدروجـين التـى يبلـغ تركيزها ٠،٠٠٠١ جم أيون / لتر .

(٤) إذا كانت (pH) فى المحلول =٥،٣ ما هو تركيز (H^+) بالمول فى اللتر . وما هو تركيز (OH^-) .

جدول(٧) درجات pH تدرج إضافة الاحماض فى المحاليل القلوية

(D) محاليل مخففة ٠,٠٠١ عيارى & (C) محاليل مركزة ٠,١ عيارى

رقم المحلول	١	٢	٣	٤	٥	٦	٧	٨	٩	١٠	١١
حجم الصودا الكاوية المضافة(مل)	٠	١٠	٢٠	٣٠	٤٠	٥٠	٦٠	٧٠	٨٠	٩٠	١٠٠
حجم الحمض المضاف (مل)	١٠٠	٩٠	٨٠	٧٠	٦٠	٥٠	٤٠	٣٠	٢٠	١٠	.
حجم الباقى من الحمض (مل)	١٠٠	٨٠	٦٠	٤٠	٢٠	٠	-٢٠	-٤٠	-٦٠	-٨٠	-١٠٠
pH مع المحاليل المخففة (D)	٠,٨	١,٠	١,٢	١,٦	٢,٠	٧,٠	١٢,٠	١٢,٤	١٢,٧	١٣,٠	١٣,٢
pH مع المحاليل المركزة (C)	٣,٨	٤,٠	٤,٢	٤,٦	٥,٠	٧,٠	٩,٠	٩,٤	٩,٧	١٠,٠	١٠,٢



شكل(١٩٥) منحى معايرة الحمض و القلوى و تركيز ايون الايدروجين

(٥) احسب درجة تركيز أيونات الأيدروجين و الايدروكسيل فى المحلول ٠.٠١ مولر من حمض الخليك . إذا كانت درجة تأينه١.٣٪ .

(٦) احسب درجة تركيز (H^+) ، (OH^-) فى محلول الامونيا (١مولر) إذا كانت درجة تأين الامونيا فيه ٠.٤٪ .

(٧) احسب pH فى المحاليل التى تكون درجة تركيز أيونات (OH^-) فيها :

(أ) ١ × ١٠$^{-٣}$ مول / لتر (ب) ٥.٤ × ١٠$^{-٩}$ مول / لتر

(٨) احسب pH في المحاليل التالية بفرض ان درجة تأينها ١٠٠ ٪ (أ) ٠,٠٠٠٤٩عيارى من حمض (ب) ٠,٠١٦ عيارى من قاعدة

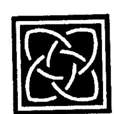
(٩) احسب مقدار (pH) في المحاليل التالية والتى تركيزها ٠,١عيارى وتتأين كالاتى :

(أ) ١٠٠٪ (ب) ٢٠٪ (ج) ١٠ ٪ (د) ٠,٤ ٪

(١٠) ما مقدار التغير فى pH للمحلول المكون من ماء مقطر نقى حجمه ٩٩ مل إذا أضيف إليه ١ مل من :

(أ) حمض ايدروكلوريك عشر عيارى (ب) حمض كبريتيك ٠,٠٥مولر

(ج) ايدروكسيد بوتاسيوم عيارى (د) ايدروكسيد أمونيوم ٠,١ مولر



الفصل السابع

المحاليل القيــــاسية

الموضوع الأول: الأوزان المكافـــــئة

الموضوع الثاني: تركيز المحـــــاليل

الموضوع الثالث: تحضير المحـــــاليل

الموضوع الرابع: تحضير وضبط المحـاليل

الموضوع الخامس: تدرج تركيز المحـــاليل القياســــــية

الموضوع الأول

الأوزان المكافئة

٢٣٠-الوزن الذرى

الوزن الذرى Atomic weight يعبر عنه بأنه وزن ذرة العنصر مقدرا بوحدة تساوى $\frac{١}{١٦}$ من وزن ذرة الأكسجين . وفى حالة التعبير عن مقدار الوزن الذرى بالجرام يسمى الوزن الذرى الجرامى . أو (جم ذرة) أو (gram- atom)

٢٣١-الوزن الجزيئى

وهو عبارة عن وزن جزيئ المادة مقدراً بنفس الوحدة السابقة . وهو يساوى حسابيا مجموع الأوزان الذرية للذرات الداخلة فيه . وإذا عبر عن هذا المقدار بالجرام سمى بالوزن الجزيئى الجرامى أو (جرام - جزيئى) أو (gram-molecule) ويسمى عادة بالمول . وعلى ذلك اصبح المول Mole وحدة خاصة يرمز له بالرمز M . والمول يساوى مجموع الأوزان الذرية للذرات المشتركة فى تكوين الجزىء [١]

---

(١) يمكن الرجوع للأوزان الذرية فى ملحق رقم - ٤

٢٣٢ - مثال

احسب المول لكل من: (أ) أكسلات الامونيوم

(ب) برمنجنات البوتاسيوم

(ج) ايدروكسيد الصوديوم

الحل

(أ) اكسلات الامونيوم ورمزها $(NH_4)_2C_2O_4$

المول = (١٦×٤) +(١٢×٢) + ٢[(٤×١) + (١٤×١)]

= ٦٤ +٢٤ +٨ +٢٨ = ١٢٤ جرام

(ب) برمنجانات البوتاسيوم ورمزها $KMnO_4$

المول = (١٦×٤) + (١× ٥٥) + (١× ٣٩)

= ٦٤ + ٥٥ +٣٩ = ١٥٨ جرام

(ج) ايدروكسيد الصوديوم ورمزه $NaOH$

المول = (١×١) + (١٦×١) + (١× ٢٣)

= ١+١٦+٢٣ = ٤٠جرام

٢٣٣-الوزن المكافئ

ويعرف الوزن المكافئ من مادة بأنه الوزن منها الذى يتحد مع أو يكافئ أثناء التفاعلات الكيميائية ٨ وحدات بالوزن من الأكسجين أو مع ١.٠٠٨من الأيدروجين ، وتوجد علاقة عددية بسيطة بين الوزن الذرى المضبوط لعنصر ما ووزنه المكافئ هى :

الوزن الجزيئى = الوزن المكافئ × التكافؤ

وإذا عبر عن الوزن المكافئ بالجرام يسمى الوزن المكافئ الجرامى أو (جرام – مكافئ) أو (gram- equivelent) ويسمى فى هذه الحالة (المكافئ) Equivalentويرمز له بالرمز Eq

طرق حساب الوزن المكافئ للمواد الكاشفة

٢٣٤- أولا : الكواشف المستخدمة فى تفاعلات التعادل

(١) الوزن المكافئ الجرامى (المكافئ) لحمض

هو الوزن من الحمض الذى يحتوى على مكافئ من أيونات الأيدروجين التى يمكن ان يحل محلها فلز .ولما كان عددها فى الحمض يعبر عنه بقاعدية الحمض . أذن .

$$\text{المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{قاعدية الحمض}}$$

فمكافىء الاحماض أحادية القاعدة يساوى المول لكل حمض مثل :

HF , HCl , HBr , HI , HNO_3 , $HMnO_4$, $HClO_3$, $HClO_4$

إما مكافئ الاحماض ثنائية القاعدة فيساوى نصف المول مثل :

H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_2SO_3

ومكافئ الأحماض ثلاثية القاعدة فيساوى ثلث المول مثل: H_3PO_4

(٢) المكافئ القواعد

يساوى : $\frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{حمضية القاعدية}}$

فمثلا مكافئ القواعد أحادية الايدروكسيل يساوى المول مثل :

KOH , NaOH , LiOH

و مكافئ القواعد ثنائية الايدروكسيل يساوى نصف المول وثلاثية الايدروكسيل يساوى ثلث المول وهكذا .

(٣) المكافىء للالكتروليات

يساوى = $\frac{\text{الوزن الذرى}}{\text{قاعدية أو حامضية الملح}}$

فمثلا مكافىء $NaCl$ يساوى المول ، Na_2SO_4 يساوى نصف المول Na_3PO_4 يساوى ثلث المول .

٢٣٥-الكواشف المستخدمة فى تفاعلات الاكسدة والاختزال

يمكن تقدير الوزن المكافىء للعامل المؤكسد أو المختزل بأحدى الطرق التالية :

اولا : بدلالة رقم التأكسد

يمكن تعريف المكافىء للمواد المؤكسد أو المختزلة بانه :

" الوزن من المادة الذي يتغير رقم تأكسد العنصر الفعال فيه اثناء اكسدته أو اختزاله بمقدار واحد " وعلى ذلك يمكن حسابه طبقا للمعادلة التالية :

$$\text{المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئي}}{\text{التغير فى رقم التأكسد} \times \text{عدد الذرات المتغيرة}}$$

ثانيا: بدلالة الاتزان الإلكترونى

يمكن تعريف المكافئ ايضا بأنه :

"هو الوزن من المادة الذى نقص أو زاد إلكترون فعال واحد عند ضبط معادلة التفاعل الخاصة بتأكسده أو اختزانه "

وعلى ذلك يمكن حسابه طبقا للمعادلة التالية :

$$\text{المكافئ} = \frac{\text{الوزن الجزيئى}}{\text{عدد المكافئات الداخلة والخارجة}}$$

ثالثا : بدلالة تكافؤ الاكسجين

ويعرف المكافئ ايضا بأنه :

"هو الوزن الذى يعادل أو يسبب إزاحة مقدار من الأكسجين اثناء التفاعل مقداره ٨ جرام ، أو مقدار مكافئ من أى عنصر آخر "

وعلى ذلك يمكن حسابه طبقة للمعادلة التالية :

$$\text{المكافئ} = \frac{\text{الوزن الذرى}}{\text{عدد مكافئات الاكسجين المزاحة}}$$

٢٣٦ - مثال

قدر مكافئ برمنجانات البوتاسيوم فى الوسط الحمضى بالطرق الثلاث.

الحل:

الوزن الجزيئى (المول) لبرمنجنات البوتاسيوم =١٥٨ جرام

الحل بطريقة التغير فى رقم التأكسد

معادلة تفاعل برمنجات البوتاسيوم فى الوسط الحمضى يمكن التمثيل لها باكسدتها لكبريتات الحديدوز الى كبريتات الحديديك فى وجود حمض الكبريتيك كما يلى :

$$2\,KMnO_4 + 10\,FeSO_4 + 8\,H_2SO_4$$



$$H2O + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 5\,Fe_2(SO_4)_3$$

وفى هذه المعادلة تغير رقم تأكسد المنجنيز من +٧ فى البرمنجنات الى +٢ فى كبريتات المنجنيز

اذن التغير فى رقم التأكسد للبرمنجنات = ٧-٢ = ٥

المكافئ للبرمنجنات = $\frac{١٥٨}{٥}$ = ٣١.٦ جرام

((**ملاحظة** : يمكن حساب مكافئ كبريتات الحديدوز من هذا المثال فتكون ١٥٢ جم . حاول إيجاده))

الحل بطريقة عدد الالكترونات

فى المعادلة السابقة نلاحظ تحول أيون البرمنجنات السالب الاحادى (Mno^-_4)الى ايون المنجنوز الثنائى الموجب (Mn^{++})

نتيجة اختزاله بواسطة أيون الحديدوز الذى تأكسد الى أيون الحديديك ويكون الوزن المكافئ هو الوزن الذى يطلق أو يكتسب إلكترونا واحدا وما يجب ملاحظته ايضا ان عملية اختزال المنجنيز صحبتها عملية أكسدة الحديد . ولذلك كما يمكن حساب الوزن المكافئ للبرمنجنات فى هذه المعادلة يمكن ايضا حساب الوزن المكافئ لكبريتات الحديدوز .

وعند حساب مكافئ برمنجانات المنجنيز تحسب المعادلة إلكترونيا أى تضبط من حيث الاتزان الإاكترونى مع حزف مركبات الحديد والكبريت من المعادلة . فنجد ان ايونين سالبين أحاديين للبرمنجنات احتاجت الى ١٦ أيون أيدروجين موجب لتعطى ايونين موجبين ثنائيين من المنجنوز كما يلى :

$$2\,Mno^-_4 + 16\,H^+ \longrightarrow 2Mn^{++}$$

ولكى تتزن المعادلة ذريا يجب إضافة ٨ جزيئات ماء الى الطرف النهائى

$$2MnO_4^- + 16\,H^+ \longrightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O$$

ولكى تتزن الإشارات تحتاج المعادلة الى ١٠ إلكترونات كآلاتى

$$2MnO_4^- + 16\,H^+ + 10\,e^- \longrightarrow 2Mn^{++} + 8H_2O$$

أذن الجزىء الواحد من البرمنجنات يحتاج الى $\frac{١٠}{٢}$ = ٥ إلكترونات

أذن المكافئ = $\frac{\text{المول}}{٥}$ = $\frac{١٥٨}{٥}$ = ٣١,٦ جرام

ويلاحظ انه يمكن حساب اتزان كبريتات الحديدوز كا لاتى

$$10Fe^{++} \longrightarrow 10Fe^{+++}$$

ولكل تتزن المعادلة إلكترونيات يضاف ١٠ إلكترونات فى الطرف النهائى

$$10Fe^{++} \longrightarrow 10Fe^{+++} + 10e^-$$

أذن الجزىء الواحد من الحديدوز يحتاج الى $\frac{١٠}{١٠}$ = إلكترون واحد

أذن المكافئ = ١٥٨ جرام

الحل بطريقة إزاحة الأكسجين

فى المعادلة السابقة لم يكن الأكسجين من نواتج التفاعل ، ولكى نتمكن من حساب مكافئ برمنجانات البوتاسيوم بطريقة إزاحة الأكسجين فلابد من توضيح معادلة تفاعل تنتج أكسجين كما فى المعادلة التالية :

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO + 5O$$

وفيها نجد ان ٢ جزىء من البرمنجنات تطلق ٥×١٦ جم أكسجين وهذا المقدار من الأكسجين يساوى ١٠ مكافئات أكسجين ($\frac{٨٠}{٨}$)

أى ان جزىء البرمنجنات الواحد يطلق ٥ مكافئات أكسجين

أذن مكافئ لبرمنجنات = $\frac{المول}{٥}$ = $\frac{١٥٨}{٥}$ = ٣١.٦جم

٢٣٧ - مثال

احسب مكافئ برمنجنات البوتاسيوم فى الوسط القلوى بالطرق الثلاث

الحل

الحل بطريقة التغير فى رقم التأكسد

معادلة تفاعل برمنجنات البوتاسيوم فى الوسط القلوى ومثالها أكسدتها لفوق أكسيد الأيدروجين كما يلى :

$$2KMnO_4 + 3H_2O_2 \longrightarrow 2MnO_2 + 2H_2O + 2KOH + 3O_2$$

وفى هذه المعادلة تغير رقم تأكسد المنجنيز من +٧ فى البرمنجنات الى +٤ فى ثانى أكسيد المنجنيز

أذن التغير فى رقم التأكسد = ٧-٤=٣

مكافئ برمنجنات البوتاسيوم = ١٥٨ ÷ ٣ = ٥٢.٦ جم

الحل بطريقة عدد الإلكترونات

من المعادلة السابقة نلاحظ تحول أيـون البرمنجنـات الأحاديـة السـالبة الى أيـون منجنيك رباعى موجـب ، ويتحـول فـوق أكسـيد الأيدروجـين الى أكسـجين جزيئـى . وتكون معادلة الاتزان الإلكترونى بالنسبة لبرمنجنات كالاتى :

$$2Mno^-_4 + 8H^+ + 6^-_e \longrightarrow 2Mn^{+++} + 8\ OH^-$$

اى ان الجزيئ الواحد يحتاج الى ٦ ÷ ٢ = ٣ الكترونات

∴ المكافئ = المول ÷ ٣ = ١٥٨ ÷ ٣ = ٥٢،٦ جم

الحل بطريقة ازاحة الاكسجين

فى المعادلة التالية تختزل برمنجنات البوتاسيوم فى الوسط القلوى الى ثانى اكسيد المنجنيز وتطلق ٣ ذرات اكسجين .

$$2\ KMno_4 \longrightarrow K_2O + 2MnO_2 + 3\ O$$

أى ان الجزيئ من البرمنجنات يطلق (١،٥ × ١٦) = ٢٤ جم

اى يطلق ٢٤ ÷ ٨ = ٣ مكافئات اكسجين

المكافئ للبرمنجنات = $\frac{١٥٨}{٣}$ = ٥٢،٦ جم

٢٣٨ - ثالثا : الكواشف المستخدمة فى تفاعلات الترسيب

ويمكن ايجاد العلاقة بين الجزيئ (المول) للمادة والمكافئ فى تفاعلات الترسيب . وذلك بواسطة أرقام التأكسد . فقد سبق ان ذكرنا ان الوزن المكافئ

$$= \frac{\text{المول}}{\text{التغير فى رقم التأكسد}}$$

وحيث ان نتيجة التعادل فى هذه التفاعلات تنتهى دائما بتكوين راسب أى رقم التاكسد له يساوى صفر . لذلك يكون المكافئ فى حالة هذه التفاعلات

$$\text{يساوى} = \frac{\text{المول}}{\text{رقم التأكسد}}$$

٢٣٩ - اسئلة ومسائل للمراجعة

(١) عرف الوزن المكافئ والوزن الجزئى واذكر العلاقة بينهما

(٢) عرف المول . والمكافئ . واذكر العلاقة التى بينهما فى التفاعلات المختلفة

(٣) ما هو الوزن بالجرام من كل من كلوريد الكالسيوم وفوسفات الكالسيوم التى تحتوى على مكافئ واحد من الكالسيوم

(٤) كم توجد فى ١ مكافئ من المواد التالية :

(أ) $FeSO_4\text{-}7H_2O$ عندما تتأكسد الى كبريتات حد يديك

(ب) $H_2C_2O_4\text{-}\ 2H_2O$ عندما تتأكسد الى ثانى أكسيد الكربون

(ج) $KHC_2O_4\text{-}2H_2O$ عندما تتأكسد الى ثانى أكسيد الكربون

(د) تيتراكسلات البوتاسيوم KHC_2O_4-$H_2C_2O_4$-$2H_2O$ عندما تؤكسد الى ثانى أكسيد الكربون

(هـ) H_2S عندما يؤكسد إلى كبريت

(و) H_2S عندما يتأكسد إلى حمض كبريتيك

(ز) ثيوسلفات الصوديوم NaS_2O_3-$5H_2O$ عندما تتأكسد إلى تتراسلفات الصوديوم

(ح) H_2O_2 عندما يتأكسد إلى أكسجين

(ط) حمض النيتروز HNO_2 عندما يتأكسد إلى حمض النيتريك

(٥) احسب المكافئ لكل من العوامل المؤكسدة التالية :

(أ) I_2 عند اختزاله إلى يوديد أيدروجين

(ب) $KBrO_3$ عند اختزاله إلى أيون بروميد

(ج) H_2O_2 عند اختزاله إلى ماء. وإلى أيدروجين

(د) $KMnO_4$ عند اختزاله إلى ثانى أكسيد المنجنيز وعند اختزاله إلى أيون منجنوز

(هـ) $K_2Cr_2O_7$ عند اختزاله إلى أيون كروميك Cr^{+++}



الموضوع الثانى

تركيز المحاليل

٢٤٠ - مقدمة

هناك طرق عدة شائعة الاستعمال ،وكلها لعمل تركيزات المحاليل المختلفة ، ولكنها جميعا تقع تحت أحد القسمين الرئيسين التاليين:

(١) القسم الأول :

ويشمل الطرق التى تعتمد على الأوزان النسبية للمذاب ،أو المواد المذابة والمذيب، ومن أمثلتها: النسبة المئوية، التركيز المولل ، والكسر المولى

(٢) القسم الثانى :

وهو يقع فى نطاق التعريف العلمى للتركيز . أى أنها تعبر عن وزن المذاب (أو المواد المذابة) فى وحدة الحجوم من المحلول ، ومن أمثلتها :الجرام فى وحدة الحجم ، التركيز المولر ، والتركيز العيارى ، وتسمى هذه التركيزات وأيضا المحاليل المكونة بها بالتركيزات والمحاليل القياسية .

وتستعمل فى هذه الطرق أما الوحدات الطبيعية (الجرام) أو الوحدات الكيميائية مثل (المول والمكافئ) للإشارة إلى الوزن .

وتنقسم محاليل الجواهر الكشافة التى تستخدم فى الكيمياء التحليلية إلى قسمين:

(١) الجواهر الكاشفة العادية التى تستخدم فى التحليل الوصفى وليس من الضرورى معرفة تركيزها بدقة . ويكتفى بتقدير تركيزها تقريبيا .

(٢) الجواهر الكاشفة اللازمة لعمليات التحليل الكمى بوجه عام ، وهذه يجب أن تكون درجة تركيز محاليلها معلومة بدقة (قياسية).

وفيما يلى الطرق المتبعة للتعبير عن التركيز فى الأوساط العلمية المختلفة

٢٤١- الجرام فى وحدة الحجم (جم /لتر)

فى هذه الطريقة يعبر عن التركيز بعدد الجرامات (أو المليجرامات) من المذاب الموجود فى وحدة الحجم (اللتر أو الميلليتر) من المحلول ويمكن إيضاح ذلك بالإشارة الى طريقة تحضير محلول من كلوريد الصوديوم تركيزه ٥ جم فى اللتر (٥جم / لتر) إذ يجرى ذلك بإذابة ٥ جم من كلوريد الصوديوم النقى فى الماء ثم تخفيفه حتى يصير الحجم الكلى للمحلول لترا واحدا ، ولكن لا يتم ذلك بإضافة لتر من الماء الى ٥ جم من الملح ومن الحالات الشائعة لهذه الطريقة من التركيز التعبير عن الوزنة من المادة المذابة بالجرام فى ١٠٠ مل من المحلول . وتسمى (نسبة مئوية وزن فى حجم) أو (W/V) .

٢٤٢-النسبة المئوية بالوزن

تعتبر هذه الطريقة ابسط الوسائل لتوضيح تركيز مادة ما بالجرام فى ١٠٠ جرام من المحلول ، فيحضر كذلك محلول كلوريد الصوديوم الذى يبلغ تركيزه ٥ ٪ (وزن فى وزن) بإذابة ٥جرام من الملح النقى فى ٩٥ جم من الماء ، وبذلك يصبح وزن المحلول ١٠٠ جم ، أى بتركيز ٥ جم / ١٠٠ جم . وبنفس الطريقة يحتوى المحلول المائى

لحمض الكبريتيك الذى تركيزه ٢٨٪بالوزن من حمض الكبريتيك على ٧٢٪ بالوزن ماء . ويطلق على هذه النسبة (النسبة المئوية وزن / وزن) (W/W) .

٢٤٣-النسبة الحجمية

ويعبر عنها أما كنسبة بسيطة أو كنسبة حجمية . ففى النسبة البسيطة يضاف حجم معين من سائل أو محلول إلى أضعاف أو أجزاء هذا الحجم من سائل أو محلول آخر . فمثلا تقول حمض كبريتيك (١-٨) وتقصد بذلك أن المحلول النهائى يتكون من جزء بالحجم من الحمض المركز لكل ٨ أجزاء بالحجم من الماء .

وفى حالة ما يكون الماء أحد السائلين المكونين للمحلول يكتفى بذكر السائل الأخر على أن تكون نسبة الماء هى الأخيرة كما فى المثال السابق أما إذا كان السائلين غير الماء أو كان عدد السوائل المكونة للمخلوط أكثر من أثنين فيذكر الجميع وتذكر نسبها بالترتيب . كأن نقول يتكون المذيب المستخدم فى التحليل الكروماتوجرافى من: **ميثانول ،ماء ، بيريدين كنسبة ٨٠ : ٢٠ : ٤** أما النسبة المئوية بالحجم فتكون بأن ينسب حجم معين من سائل إلى ١٠٠ حجم من المزيج كأن نقول كحول ٥٠٪ (حجم / حجم) أى ٥٠ حجم من الكحول فى ١٠٠ حجم من المزيج النهائى . أى بإضافة ٥٠ حجم من الماء . ولا يذكر الماء إذا كان هو السائل المخفف للمزيج . ولكن إذا كان خلافه فيذكر . كأن نقول ٥٪ من حمض اللينوليك (حمض دهنى) فى الكلوروفورم . بمعنى إضافة ٥ حجوم من الحمض إلى الكلوروفورم حتى يصير حجم المزيج ١٠٠ حجم.

٢٤٤-الكسر المولى

يعبر الكسر المولى عن النسبة بين كمية مادة ما بالمول والمجموع الكلى للمواد المختلفة المكونة للمحلول بالمول أيضا . بما فى ذلك الماء كمركب كيميائى .

٢٤٥- التركيز المولل

يحتوى المحلول منه على مول واحد من المادة المذابة فى كيلو جرام واحد من المذيب . ويلاحظ فى هذه الحالة عدم الاهتمام بحجم المحلول الكلى لأن الشرطين الرئيسيين للنسبة (فى التركيز المولل) هما معرفة كم مول من المادة المذابة تضاف إلى كيلو جرام من المذيب وبدون الرجوع إلى حجم المحلول الكلى .

٢٤٦-التركيز المولر

وتستعمل هذه الطريقة بكثرة فى الأوساط العلمية للتعبير عن التركيز وتدل على عدد الأوزان الجزيئية الجرامية (مول) من المادة المذابة فى لتر من المحلول . فمثلا : المحلول الذى يكون تركيزه ١ مولر هو عبارة عن محلول يحتوى اللتر منه على كمية من المذاب قدرها ١ مول . ويرمز له بالمول (M) .

٢٤٧-التركيز العيارى

التركيز العيارى مشابه للتركيز المولر فى العدد اللتر كوحدة حجميه للمحلول . أما الوزن المذاب فيعبر عنه بالمكافئ . ويتبع ذلك ان المحلول العيارى (ع) هو المحلول الذى يحتوى اللتر منه على مكافئ واحد من المادة المذابة أى ان (مل) من المحلول يحتوى على كمية من المادة المذلبه قدرها ميلليمكافىء واحد . ويرمز لهذا التركيز بالرمز (N).ويطلق على التركيزات المولر و العيارية مسميات تبعا للأجزاء المذابة فى اللتر من المحلول . مثل المحلول . مثل ما هو مبين فى الجدول (٨) .

جدول (٨)

المسميات الشائعة للمحاليل العيارية و المولرية

الاسم الشائع	الرمز	المذاب فى اللتر من المحلول
semi Molar solution	sM	٠.٥ مول
penti- Molar Solution	pM	٠.٢ مول
deci - Molar solution	dM	٠.١ مول
centi - Molar solution	cM	٠.٠١ مول
milli- Molar solution	mM	٠.٠٠١ مول
micro-Molar solution	μM	٠.٠٠٠٠٠١ مول
nano-Molar solution	nM	٠.٠٠٠٠٠٠٠٠١ مول
semi - Normal Solution	sN	٠.٥ مكافئ
penti - Molar Solution	pN	٠.٢ مكافئ
deci - Normal Solution	dN	٠.٠١ مكافئ
centi Normal Solution	cN	٠.٠١ مكافئ
milli - Normal Solution	mN	٠.٠٠١ مكافئ
micro-Normal solution	μN	٠.٠٠٠٠٠١ مول
nano-Normal solution	nN	٠.٠٠٠٠٠٠٠٠١ مول

٢٤٨-اسئلة ومسائل للمراجعة

(١) ما الفرق بين الكثافة والوزن النوعى مع التمثيل ، ولماذا يصعب عمليا استعمال الكثافة كطريقة للتعبير عن التركيز فى الكيمياء التحليلية . وكيف يعبر عن الكثافة الغازات .

(٢) مالفرق بين (مل) mL و (سم^3) CM^3 وما هو تعريف كل منهما ؟

(٣) ما هو وزن ٣ قدم مكعب من الجلسرين علما بان كثافة الجلسرين النسبية (الوزن النوعى) ١.٢٦ وان كثافة الماء (٦٢.٤ رطل / قدم .

(٤) محلول من حمض الكبريتيك تركيزه ٢٨٪ ، احسب تركيزه بالجرام فى اللتر من المحلول . علما بان كثافة المحلول المذكور ١.٢٠٢ جرام لكل سم^3.

(٥) احسب الكسر المولى لكل مكونات محلول حمض الكبريتيك الذى تركيزه ٢٨٪

(٦) احسب تركيز ايدروكسيد الصوديوم بالمولر . علما بان حجم المحلول ١٠٠ مل ويحتوى على كمية من المذاب قدرها ١ جم

(٧) احسب تركيز كربونات الصوديوم $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ بالمولر . علما بان حجم المحلول ٢٥ لتر . ويحتوى على كمية من المذاب قدرها ٢٨٦ جم .

(٨) محلول من حمض كبريتيك تركيزه ٢٨٪ بالوزن وكثافته ١.٢٠٢ جم /مل . ما هو تركيز حمض الكبريتيك بالمولر .

(٩) محلول من حمض الايدروكلوريك يحتوى على٣٦.٥ ٪ حمض وكثافته ١.١٢ جم / مل ، احسب تركيزه

(أ) المولر (ب) المولل (ج) العيارى

(١٠) محلول من كبريتات الألومنيوم حجمه ٥٠٠ مل ويحتوى علـى ١٧.١٠٦ جـم مـن الملح المذاب . مـا تركـيز المحلـول بـالمولر . واحسـب عياريتـه علـى أسـاس مـا يحتوية من الألمنيوم و الكبريتات .

(١١) أى المحلولين يحتوى على كمية اكبر من حمض الكبريتيك .

الأول : حجمه ١٠٠ مل وتركيزة ٠.١ عيارى

والثانى : حجمه ١ لتر وتركيزة ٠.٠١ مولر

(١٢) ما هى كمية المادة المذابة بالجرام عند إضافة ٢٠ مل من الكلوريد الصوديومى ٠.١ مولر الى ١٥٠ من محلول يحتوى على ٢ مول من نفس الملح .

(١٣) يستخدم المركب العضوى ستارين styrene (C_8H_8) فى صناعة البلاسـتيك ، وفى صناعة المطاط الصناعى ، ويحضر هذا المركب من الكحول وقطـران الفحـم كآلاتى :

$$C_2H_5OH \qquad C_2H_4 + H_2O$$

$$C_2H_4 + C_6H_6 \qquad C_8H_{10}$$

$$2\,C_8H_{10} + O_2 \qquad 2\,C_8H_8 + 2H_2O$$

كم جالون من كحول الايثيل النقى C_2H_5OH والبنزين C_6H_6 تلزم للحصول على ٢٠٠٠ رطل من مركب السـتارين . إذا علمـت ان كثافـة الكحـول (٦.٠٦ رطـل / جـالون) وكثافة البنزين (٧.٤ رطل /جالون).

الموضوع الثالث

تحضير المحاليل القياسية

٢٤٩ - مقدمة

عند تحضير محلول عيارى لحمض مثلا : يؤخذ وزن من الحمض يحتوى على وحدة وزنية من الأيدروجين التى يمكن ان يحل محلها فلز ثم يذاب فى اللتر من المحلول ، وعند عمل محلول عيارى من الاحماض . أحادية القاعدية مثل الايدروكلوريك ، يلزم ان يكون لدينا قدر من الحمض يعادل الوزن الجزيئى مقدرا بالجرامات ثم يذاب فى اللتر من المحلول أما عند عمل لتر من محلول عيارى من حمض ثنائى القاعدية مثل الكبريتيك ، فيلزم نصف الوزن الجزيئى الجرامى فقط .

ألا انه فى بعض الحالات لا يحدث التفاعل مع كل ذرات الأيدروجين التى يمكن ان يحل محلها فلز ، وفى الحقيقة توجد أحماض ضعيفة لدرجة لا يحق معها استخدامها فى أغراض التحليل الحجمى . فحمض الكربونيك مثلا لا يؤثر على الميثيل البرتقالى كما انه لا يؤثر على الفينول فيثالين إلا بذرة واحدة من ذرتى الأيدروجين الموجودتين بجزىء الحمض ، وحمض الفسفوريك يحتوى على ثلاث ذرات من الأيدروجين فى جزيئيه يمكن ان يحل محلها فلز ، ولكن الذرة الأولى فقط هى الذرة الوحيدة ذات التأثير الحمض على الميثيل البرتقالى . أما الذرتان الاخرتان فحمضيتان التأثير على الفينول فيثالين الحمضى ، وعند المعايرة يسلك هذا الحمض سلوك الحمض أحادى القاعدية ، ويحتاج الى مول كامل من الحمض لكل واحد لتر عيارى

منه ولكن عند استخدام الفينول فيثالين كدليل فانه يسلك مسلك حمض ثنائى القاعدة فيكفى نصف المول منه لعمل محلوله العيارى .وعند تحضير المحاليل العياريه للأملاح الخاصة بمثل هذه الاحماض يجب ملاحظة نفس الملاحظات السابقة على سلوكها الكيميائى .

فمثلا فى وجود ميثيل البرتقالى كدليل يتفاعل المول من كربونات الصوديوم مع ٢ مول من حمض الايدروكلوريك . ومن ثم يكون التفاعل قد تم بين كل مكافئ الملح مع الحمض أى ان مكافئ كربونات الصوديوم هو نصف وزنها الجزيئى . ولكن عند استخدام الفينول فيثالين كدليل فأننا نحصل على نقطة التعادل عندما بتفاعل المول من الكربونات مع مول واحد من الحمض ومن ثم يكون المتفاعل من الملح كمكافئ له مساويا للوزن الجزيئى كله .

وبنفس الأسلوب نجد ان المول من البوراكس $Na_2B_4O_7\text{-}1OH_2O$ يتفاعل مع ٢ مول من حمض الايدروكلوريك فى حالة استخدام الميثيل البرتقالى كدليل . وإذا أضفنا بعد التعادل مقداراً مناسبا من الجلسرين وبعضا من المانتول فانه يلزم إضافة مول من ايدروكسيد الصوديوم لكل ذرة من ذرات البورون حتى يصبح المحلول متعادلا بالنسبة للفينول فيثالين .

والسبب فى كل الأحوال السابقة ليس خللا فى نظرية الأوزان المكافئة . ولكن يرجع الى ان كل تفاعل يحدث عند درجة تركيز أيدروجين معينه لان كل ذرة أيدروجين بل كل أيون موجبا كان أم سالبا يتوقف خروجه أو دخوله فى التفاعل على درجة (pH)فى المحلول . ولما كان الدليل يتوقف التغير فى لونه على درجة (pH)كان الطبيعى ان يكون كل دليل يعبر عن حالة تفاعل واحد لذرات الأيدروجين .

ومعنى ذلك ان الحمض الثلاثى القاعدية واملاحه يكـون لهـا تفـاعل عنـد ثـلاث نقاط لل(pH)فإذا استخدم لكل نقطة دليل خاص يتغير لونه فيها كـان هنـاك ثلاثـة حالات من التعادل لهذا الحمض .

درجات النقاوة

٢٥٠ - مقدمة

من أهم ما يجب مراعاته بالنسبة للجواهر الكاشفة هو درجة نقاوتها .ومن المعلوم ان هناك ارتباط واضح بين درجة نقاوة مادة ما وسعرها فكلمـا كـانت المـادة نقيـة كلمـا تكلفت عملية تنقيتها تكاليف اعلى وبالتـالى زاد سعرها . فبينمـا يكـون سـعر الكيلـو جرام من مادة درجة نقاوتها تجارية يبلغ بضعة دولارات أو جزاء من الدولار نجد انـه قد يصل سعر الجرام الواحد منها فى درجة النقاوة القياسية بمئات الدولارات .

وليس بالضرورة ان تكون المواد الكاشفة بدرجة نقاوة عالية أو عالية جدا كمـا ان نوعيات خاصة من المحاليل تتطلب مـواد كاشفـة يجـب ان تكـون علـى درجـة نقـاوة فائقة.

ولما كانت درجة النقاوة هى التى تحدد اسـتخدام المـادة فـى تحليـل معـين مـن عدمه كما إنها هى التى تحدد السعر الذى يمكن ان تشترى المادة الكاشفة على أساسـه ، لذلك يلزم القانون الشركات المنتجـة لتلـك المـواد بتوضيـح درجـة نقـاوة المـادة علـى عبواتها وإغلاقها بإحكام وبطريقة تـدل البـاحث علـى عـدم فتحـها منـذ إنتاجـها فـى الشركة لحين استعماله هو لها وبشكل يصعب تقليده أو محاكاته .

وقد اصطلح على خمس درجات للنقاوة هى :

٢٥١- مادة تجارية COMMERCIAL

وهى غالبا ما تحتوى على شوائب تصلح لأغراض صناعية أو استخدامات غير تحليليه وقد يصلح بعضها للتحليل الوصفى ولكن لا تصلح إطلاقا للتحليل الكمى .

٢٥٢- مادة نقية PURE

وهى تحتوى على نسبة قليلة جدا من الشوائب غالبا تذكر نسبتها على العبوة كحد أعلى . ومعظم المواد الكاشفة غير الأولية تحضر بهذه الدرجة من النقاوة. وتختلف صلاحية هذه المواد للتحليل تبعا لنوعية التحليل ودرجة الدقة المطلوبة فيه ودرجة الثقة فى طريقة التحليل. كما ان هذه النقاوة ايضا المنطوية تحت هذه الدرجة تختلف باختلاف الشركات المنتجة . وتحدث المفاضلة بين منتجات الشركات المختلفة تبعا لنسب المواد الشائبة والثقة فى منتجات الشركة التى تتضح من اختبارات النقاوة واختبارات الدقة من المواد المستعملة التى تنتجها .

وعموما تصلح هذه الدرجة لعمل المحاليل الغير قياسية والتحليلات غير الدقيقة وفى كثير من الأحيان تهمل الشركات ذكر درجة النقاوة PURE على عبواتها وتعتبر العبوه التى لا يذكر عليها درجة نقاوة من أى نوع هى عبوات تحوى مواد نقاوتها من هذه الدرجة .

٢٥٣- مادة أولية PRO- ANALYSIS

وهى المواد الأولية التى تصلح لعمل المحاليل القياسية الأولية وهى مواد عالية النقاوة ذات المواصفات الخاصة ويجب إلا تزيد نسبة الشوائب بها عن ٠.٥ ٪ ونسبة المواد المؤثرة على التحاليل المستخدم فيه المحلول المحضر عن ٠.٠٠١٪ ويوجد

العديد من هذه المواد ألان أمكن إنتاجها على صورة نقية أو نقية جدا أو غاية فى النقاء لأغراض التحليل الكيماوى بالطرق الدقيقة والطرق الفائقة الدقة . وتعطى عبوات هذه المواد علامات تدل على درجة نقاوتها تسمى درجات النقاوة Purity degrees وهى علامات لدرجات متعارف عليها فى الأوساط الكيميائية التحليلية ولدى الشركات المنتجة لهذه المواد ومن أمثلة هذه العلامات

G.R. & A.R. & Analar & Pro-analysis

وتسمى المحاليل المحضرة بالطريقة المباشرة بالمحاليل القياسية الأولية Primary standerd soiution

ويلزم توافر الشروط التالية فى المواد الأولية

(١) ان تكون غير متهيئة

(٢) ان تكون ذات وزن مكافئ كبير

(٣) يسهل الحصول عليها وتنقيتها وتجفيفها أو حفظها فى حالة نقية .

(٤) ان تكون سهلة الذوبان فى الماء

(٥) ان تكون محاليلها ثابتة .

٢٥٤-مادة قياسية STANDARD

وهى مادة فائقة النقاوة وتكاد تكون خالية تماما من أى شوائب أو مواد أخرى سواها وهى غالبا ما توجد فى عبوات صغيرة لاتذيد عن عشرة جرامات وأحيانا لا تزيد عن جرام واحد وتستعمل لعمل المحاليل القياسية المتدرجة العالية الدقة التى تستخدم للتعيير CALABIRATION STANDARD وتستخدم لضبط الطرق والحكم

ى دقتها وتحديد درجة الثقة فيها . كما تستخدم لتعيير المحاليل والأجزهة ومنحنيات القياس وغيرها وخاصة فى التحليلات الدقيقة والفائقة الدقة .

٢٥٥- كيت KITT

وهى مادة قياسية STANDARD معلومة الوزن أو الحجم بالضبط وتستعمل لتقدير خاص بمواصفات خاصة وهى بالغة الدقة وخاصة بالنسبة للمواد الحيوية .

وبصفة عامة يمكن تقسيم الجواهر الكاشفة التى تستخدم كمواد أولية فى التحليل الكمى الحجمى الى أربعة أقسام رئيسية هى :

اولا - المواد القياسية الأولية القاعدية

وهى مواد تستخدم لضبط وتقدير الاحماض المستخدمة فى التحليل ويعتبر ضبط حمض الايدروكلوريك هو المرجع الأساسى فى التحليل الكمى الحجمى لقياسات المعايرة الحمضية أو لضبط القواعد الأخرى . ويضبط حمض الايدروكلوريك بالمواد القياسية الأولية التالية :

٢٥٦-كربونات الصوديوم

الاسم العلمى Sodium carbonate

الرمز الكيميائى Na_2CO_3

الوزن الجزيئى الجرامى (المول) = ١٠٦ جرام

الوزن المكافئ = ٥٣ جرام (فى حالة استخدام الأدلة المذكورة)

الأدلة المستخدمة للمعايرة: Bromocresol red & Methy1 orang
Methy1 red & Bromthymol blue & Phenol rad

٢٥٧ - البوراكس

الاسم العلمى (رابع بورات الصوديوم) Sodium tetraborate

الرمز الكيماوى $Na_2B_4O_7$ - $1OH_2O$

المول = ٣٨١،٤٢ جرام

المكافئ = ١٩٠،٧١ جرام

الدليل المستخدم للمعايرة : Methyl red

٢٥٨ - يودات البوتاسيوم

الاسم العلمى Potassium iodate

الرمز الكيماوى KIO_3

المول = ٢١٤ جرام

المكافئ = ٣٥،٦٧ جرام

الدليل المستخدم للمعايرة Bromocresol green & Methyl orange

ثانيا :المواد القياسية الحامضية

وهى مواد تستخدم لضبط وتقدير القلويات المستخدمة فى التحليل وتعيير وضبط محلول ايدروكسيد الصوديوم .و هو المرجع الأساسى فى التحليل الكمى الحجمى لقياسات المعايرة القاعدية أو لضبط الاحماض الأخرى ويتم ذلك بأحد المواد التالية :

٢٦٠ - فاثيلات البوتاسيوم الحامضة

الاسم العلمى Potassium hydrogen phathelate

الرمز الكيماوى $C_6H_4(COOH)\ COOK$

المول = ٢٠٤.١٢ جرام

المكافئ = ٢٠٤.١٢ جرام

الدليل المستخدم : Thymol blus & Phenol phethaline

٢٦١ - حمض الاكساليك

الاسم العلمى Oxalic acid

الرمز الكيماوى $H_2C_2O_4\text{-}\ 2H_2O$

المول = ١٢٦,٠٦ جرام

المكافئ = ٦٣,٠٣ جرام

الدليل المستخدم : Phenol Phethaline & Thymol blue

٢٦٢ - يودات البوتاسيوم الحامضية

الاسم العلمى Potassium hydrogen bi-iodate

الرمز الكيماوى $KH(IO_3)_2$

المول = ٣٨٩.٩١ جرام

المكافئ = ٣٨٩.٩١ جرام [١]

---

(١) هذا المكافئ فى حالة استخدام هذه المادة لمعايرة ايدروكسيد الصوديوم ولكن فى حالة استخدامها فى تفاعلات اكسدة واختزال أو لضبط الاحماض فان المكافئ يختلف فى كل حالة

الدليل المستخدم : أى دليل

ثالثا : المواد القياسية لتفاعلات الأكسدة والاختزال

وتستخدم هذه المواد الأولية لضبط المحاليل المستخدمة فى تفاعلات الأكسدة والاختزال ، ومنها :

٢٦٣ - اكسلات الصوديوم

الأسم العلمى : Sodium Oxalate

الرمز الكيماوى : $Na_2C_2O_4$

المول = ١٣٤ جرام

المكافئ= ٦٧ جرام

وتستخدم هذه المادة فى ضبط محلول برمنجنات البوتاسيوم

الدليل المستخدم : الإستعانة بلون برمنجانات البوتاسيوم نفسه كدليل

٢٦٤ - حمض الاكساليك

ويستخدم أيضا لضبط برمنجنات البوتاسيوم وقد سبق ذكر بياناته

٢٦٥ - بيكرومات البوتاسيوم

الأسم العلمى : Potassium dichromate

الرمز الكيماوى : $K_2Cr_2O_7$

المـــول = ٢٩٤,٢٤ جرام

المكافئ = ٤٩,٠٤ جرام

الدليل المستخدم : Sodium diphenyl& Diphenyl amine amine sulphonate

رابعا : المواد القياسية لتفاعلات الترسيب

وتستخدم لضبط وتقدير المحاليل فى تفاعلات الترسيب وتكوين المعقدات ومنها:

٢٦٦ - نترات الفضة

الأسم العلمى : Silver nitrate

الرمز الكيماوى : $AgNO_3$

المـــول = ١٦٩.٨٧ جرام

المكافئ = ١٦٩.٨٧ جرام

٢٦٧ - كلوريد الصوديوم

الأسم العلمى Sodium chloride

الرمز الكيماوى $NaCl$

المـــول = ٥٨.٤٥ جرام

المكافئ = ٥٨.٤٥ جرام

٢٦٨ - ثيوثيانات الامونيوم

الاسم العلمى Ammonium thiothyanate

الرمز الكيماوى : NH_4NCS

المـــول = ٧٦.١٢ جرام

المكافئ = ٧٦.١٢ جرام

الموضوع الرابع

ضبط المحاليل

المحاليل ذات القوة العيارية (القياسية) تحضر بإحدى الطريقتين التاليتن :

٢٦٩ - الطريقة المباشرة

إذا أمكن الحصول على المادة فى حالة نقية فانه يمكن ان يحضر منها محلولا ذا عيارية ثابتة بأخذ وزنة مباشرة منها تساوى مكافئها أو جزء منه حسب القوة المطلوبة وتذاب فى حجم معلوم وفى هذه الحالة تعرف المحاليل المحضرة بهذه الطريقة بالمحاليل القياسية الاولية Primary standard solution

٢٧٠ - الطريقة الغير مباشرة

إذا كانت المادة لا يمكن الحصول عليها فى صورة نقية كما فى ايدروكسيدات الاقلاء وبعض الاحماض غير العضوية وبعض الأملاح . فانه لتحضير محاليلها ذات القوة العيارية المضبوطة ، يجب ان نسلك طريق غير مباشر فيتم تحضير المحلول على خطوتين أو اكثر .

أولا : يعمل منها محلولا قياسيا تقريبيا عن طريق إذابة المكافئ الذى يوزن منها بطريقة تقريبية بحيث تكون وزنته تميل لان تكون اكبر قليلا من الوزن المكافئ المضبوط وليس العكس .

ثانيا : يضبط هذا المحلول بمعايرة حجم معلوم منه مع محلول قياسى أولى مناسب . وتسمى المحاليل التى تحضر وتضبط بهذه الطريقة بالمحاليل القياسية الثانوية

القواعد الهامة فى حساب تركيز المحاليل وتحضيرها

٢٧١ - القاعدة الأولى

$ق \times ح = ق^{-} \times ح^{-}$
عند نقطة التعادل فى المعايرة

حيث : ق عيارية المحلول الأول . ح حجمه الداخل فى التفاعل

$ق^{-}$ عيارية المحلول الثانى . $ح^{-}$ حجمه الداخل فى التفاعل

٢٧٢ - مثال

إذا تمت المعايرة بين ١٠ مل من محلول كربونات الصوديوم قوتها ٠.١ عيارى . و١٦ مل من حمض الايدروكلوريك مجهول القوة يراد ضبطه مع استعمال دليل الميثيل البرتقالى حتى ظهور اللون البرتقالى احسب قوة الحمض .

الحل

∵ قوة محلول الكربونات (ق) = ٠,١ عيارى

حجم محلول كربونات الصوديوم (ح) = ١٠ مل

قوة الحمض ($ق^{-}$) =؟

حجم الحمض ($ح^{-}$) = ١٦مل

∵ $\text{ق} \times \text{ح} = \bar{\text{ق}} \times \bar{\text{ح}}$

∴ $٠,١ \times ١٠ = \bar{\text{ق}} \times ١٦$

$\bar{\text{ق}} = \frac{٠,١ \times ١٠}{١٦} =$ ٠,٠٦٢٥ عيارى

٢٧٣ - القاعدة الثانية

$$\text{ق}_1 \times \text{ح}_1 = \text{ق}_2 \times \text{ح}_2$$

عند تخفيفها

حيث : ق_1 عيارية المحلول قبل التخفيف و ح_1 حجمه

ق_2 عيارية المحلول بعد التخفيف و ح_2 حجمه

٢٧٤ - مثال

محلول من حمض الكبريتيك قوته ٠,٣٥٤ عيارى فما هو الحجم اللازم منه لعمل لتر من محلول منه قوته ٠,١ عيارى بالضبط

الحل

$\text{ق}_1 \times \text{ح}_1 = \text{ق}_2 \times \text{ح}_2$

$٠,٣٥٤ \times \text{ح}_1 = ٠,١ \times ١٠٠٠$

$\text{ح}_1 = \frac{١٠٠٠ \times ٠,١}{٠,٣٥٤} =$ ٢٨٢,٥ مل

٢٧٥ - القاعدة الثالثة

التركيز المئوى (وزن / حجم) = $\frac{\text{الوزن المذاب فى لتر}}{١٠٠٠}$

٢٧٦ - مثال

إذا أذيب ٢ جم من بيكرومات البوتاسيوم فى ٢٥٠ مل من المحلول احسب تركيز المحلول المئوى (وزن / حجم) .

الحل

المذاب فى لتر = $\frac{١٠٠٠}{٢٥٠}$ × ٢ = ٨جم

التركيز = $\frac{\text{المذاب فى لتر}}{١٠٠٠}$ = $\frac{٨}{١٠٠٠}$ = ٠.٨٪

٢٧٧ - القاعدة الرابعة

التركيز المئوى (وزن / حجم) = $\frac{\text{عيارية المحلول × المكافئ}}{١٠٠٠}$

٢٧٨ - مثال

محلول من الصودا الكاوية قوته ١ عيارى ، احسب تركيزه المئوى(وزن / حجم) بالضبط

الحل

مكافىء الصودا الكاوية $(NaOH)$ = $\frac{\text{المول}}{\text{حامضيته}}$ = المول = ٤٠ جم

التركيز = $\frac{\text{عيارية المحلول} \times \text{المكافئ}}{١٠٠٠}$ = $\frac{١ \times ٤٠}{١٠٠٠}$ = ٤٪

٢٧٩ - القاعدة الخامسة

عيارية المحلول = $\frac{\text{الوزن المذاب فى لتر (بالجرام)}}{\text{المكافئ}}$

٢٨٠ - مثال

محلول من كلوريد الصوديوم مذاب منه ١١،٦٩ جم فى اللتر ، احسب عياريته .

الحل

مكافئ كلوريد الصوديوم = $\frac{\text{المول}}{\text{تكافؤ احد شقيه}}$ = المول = ٥٨,٤٥ جم

عيارية المحلول = $\frac{\text{الوزن المذاب فى لتر بالجرام}}{\text{المكافئ}}$ = $\frac{١١,٦٩}{٥٨,٤٥}$

= ٠,٢ عيارى

٢٨١ - القاعدة السادسة

عيارية المحلول = $\frac{\text{الكثافة} \times \text{التركيز} \times ١٠٠٠}{\text{المكافئ}}$

٢٨٢ - مثال

حمض كبريتيك ٩٦ ٪ وكثافته ١,٨ احسب عياريته.

الحل

المكافئ لحمض الكبريتيك = $\frac{\text{المول}}{\text{قاعدية الحمض}}$ = $\frac{\text{المول}}{٢}$

= $\frac{٩٦}{٢}$ = ٤٩ جم

$$\text{العيارية} = \frac{\text{الكثافة} \times \text{التركيز} \times ١٠٠٠}{\text{المكافئ}} = \frac{٩٦ \times ١,٨ \times ١٠٠٠}{١٠٠ \times ٤٩} = ٣٦ \text{ عيارى}$$

٢٨٣ - القاعدة السابعة

$$\text{عيارية المحلول} = \frac{\text{التركيز (كنسبة مئوية وزن/حجم)} \times ١٠٠٠}{\text{المكافئ}}$$

٢٨٤ - مثال

احسب عيارية محلول من حمض الاكساليك تركيزه١٠٪ (وزن /حجم) .

الحل

$$\text{المكافئ} = \frac{\text{المول}}{\text{قاعدية الحمض}} = \frac{١٢٦}{٢} = ٦٣ \text{ جم}$$

$$\text{عيارية المحلول} = \frac{\text{التركيز (كنسبة مئوية وزن /حجم)} \times ١٠٠٠}{\text{المكافئ}}$$

$$= \frac{١٠ \times ١٠٠٠}{١٠٠ \times ٦٣} = ١,٥٩ \text{ عيارى}$$

٢٨٥ - القاعدة الثامنة

$$\text{عيارية المحلول} = \frac{\text{الوزن المذاب فى حجم معلوم} \times ١٠٠٠}{\text{هذا الحجم المعلوم} \times \text{المكافئ}}$$

٢٨٦ - مثال

إذا أذيبت ١٣,٤ جم من اكسلات الصوديوم فى دورق معيارى سعة ٢٥٠ مل واكمل للعلامة بالماء المقطر. احسب عيارية المحلول .

الحل

$$\text{المكافئ لاكسلات الصوديوم} = \frac{\text{المول}}{٢} = ٦٧ \text{ جم}$$

$$\text{العيارية للمحلول} = \frac{\text{الوزن المذاب فى حجم معلوم} \times ١٠٠٠}{\text{هذا الحجم المعلوم} \times \text{المكافئ}}$$

$$= \frac{١٣,٤ \times ١٠٠٠}{٢٥٠ \times ٦٧} = ٠,٨ \text{ عيارى}$$

٢٨٧ - اسئلة ومسائل للمراجعة

(١) ما هو حجم حمض الايدروكلوريك ٠.١ عيارى اللازم لاذابة جرام واحد من كل من :

(أ) كربونات الصوديوم (ب) كربونات الباريوم

(ج) كربونات الكالسيوم (د) كربونات النحاس

(٢) ما هو وزن كل من المواد المذابة فى اللتر من كل من الحالات التالية

(أ) محلول تركيزه ٠,١ عيارى ، ٠,١ مولر من Na_2CO_3

(ب) محلول ١,٠ عيارى ، ٠,٠١ مولر من $NaOH$

(ج) محلول يحتوى على $NaOH$ & KOH كنسبة ١:١ مول عياريته كقلوى ٠,٣١ عيارى .

(د) محلول٠,٢ عيارى ، ٠,١ عيارى من كل من Na_2CO_3, $NaHCO_3$

(و) محلول يحتوى على $Ca(OH)_2$, $NaOH$ كنسبة ١:١ وزنا عياريته كقلوى ٠,٠١ عيارى

(٣) ما هو حجم حمض الايدروكلوريك ٠,١ عيارى الذى يلزم للتعادل مع مخلوط مكون من ٢ جم من كربونات الكالسيوم ، ٢ جم ايدروكسيد كالسيوم ، ٢ جم كبريتات بار يوم .

(٤) احسب وزن المادة المذابة بالجرام فى كل من الحالات التالية :

(أ) محلول حمض ايدروكلوريك حجمه ١٠٠ مل وتركيزة ٠,١ ع

(ب) محلول حمض كبريتيك حجمه ٢٥٠ مل ، وقوته ٠,٠٥ مولر

(ج) محلول حمض اكساليك حجمه ٢٥٠مل ، وقوته ٠,١ عيارى

(د) محلول بيكربونات الصوديوم ٠,١ عيارى وحجمه ٢٠٠ مل

(هـ) محلول كربونات البوتاسيوم حجمه ٢٥ مل وقوته ٠,١ عيارى

(٥) ما هو الحجم اللزم من كل من المحاليل التالية للحصول على نصف لتر من محلول ٠,١ عيارى بالضبط .

(أ) محلول ايدروكسيد الصوديوم ٠,١٢٥ مولر

(ب) محلول حمض كبريتيك ٠,٢٥ عيارى

(ج) محلول حمض اكساليك ٠,١ مولر

(د)محلول اكسلات الصوديوم الحامضة ٠,١ مولر

(هـ) محلول كربونات الصوديوم ٠,١ مولر

(و) محلول برمنجنات البوتاسيوم٠,٠٠٥ مولر (لاستخدامها فى وسط حمضى)

(ز) محلول برمنجنات البوتاسيوم ٠,١ مولر (لاستخدامها فى وسط قلوى خفيف)

(ح) محلول بيكرومات البوتاسيوم ٠,١ مولر

(٦) ما هو التركيز المولر لكل من المحاليل التالية عند استعمالها فى تقدير الحموضة والقلوية :

(أ) محلول اكسلات الصوديوم الحامضة ٠,٣ عيارى

(ب) محلول من حمض اكساليك تركيزه ١.٢٦ ٪ وكثافته ١.٠١ جم/مل .

(٧) كيف تحضر محلول ٠,١ عيارى بالضبط من كل من :

(أ) حمض ايدروكلوريك كثافته ١,١٦ وتركيزه ٣٥ ٪

(ب) حمض كبريتيك كثافته ١.٨ وتركيزة ٩٥ ٪

(ج) حمض اكساليك متبلور (به جزيئين ماء تبلور)

(د) البور اكس (يحتوى على ١٠ ماء تبلور)

(١) كم جراما من البوتاسيوم و الكربون توجد فى كل من :

(أ) ٠,٢١١ جم من $K_4Fe(CN)_6\text{-}3H_2O$

(ب) ١ مول من $KC_4H_4C_6$

(٢) كم جراما من الأكسجين توجد فى ١ جم من كل من المواد التالية :

(a) Fe_2O_3 (b) $Beso_4$ © $Fe(NO_3)3\ \text{-}6H_2O$

(٣) ما هو وزن العناصر المختلفة فى ٠,٧١٧ جم من نترات الفضة

(٤) اضبط المعادلة التالية واكتبها فى الصورة الايونية

$$Al_2(SO_4)_3 + Bacl_2 \longleftrightarrow Baso_4 + AlCL_3$$

(٥) ما وزن النشادر اللازم لا ذابة ٠,١٢ جم من كلوريد الفضة طبقا للمعادلة

$$Agcl + {}^2NH_3 \longleftrightarrow Ag(NH_3)_2 + Cl^-$$

(٦) ما هو رقم التأكسد لكل من العناصر (ما عدا H,O) الداخلة فى تركيب كل من :

a) $H_4\,P_2O_5$

b) SbS_3^{---}

c) N_2O_3

d) $Fe\ (ClO_3)_3$

e) $Co(NH_3)_6^{+++}$

f) $HCOONa$

g) $Cu_3(Fe(CN)_6)2$

(٧) احسب عيارية المحاليل التالية :

(أ) محلول H_2SO_4 تركيزه ٦٠٪ وكثافته ١.١٥

(ب) محلول NH_4OH تركيزه ٣٥٪ وكثافته ١

(ج) محلول H_3PO_4 تركيزه ٣٠ ٪ كثافته ١.١٨

(٨) إذا أريد تحضير عينة تحتوى على ٥٠٪ كلوريد مختلط من NaCl & KCl فما هى النسبة التى يمزج بها الملحين المذكورين.

(٩) ما هو حجم حمض HCl الذى كثافته ١.٢ ويحتوى ٣٩.١١ ٪ HCl والذى يلزم لتحضير :

(أ) لتر من الحمض يحتوى على ٢٠,٠١ ٪ (كثافته ١)

(ب) لتر من الحمض تركيزه ٦ عيارى

(١٠) كم جراما كلوريد كروميك جاف $CrCL_3$ يمكن الحصول عليها من بيكرومات البوتاسيوم $K_2CR_2O_7$ بعد اختزالها بغـــاز SO_2 فى وجود حمض ايدروكلوريك .

(١١) يحتوى ١٥ جم من ملح متبلور رمزه$Na_2SO_4 - (x)\ H_2O$ على ٧.٠٥ جم من الماء . احسب الرمز الأولى للملح .



الموضوع الخامس

تدريج تركيز المحاليل القياسية

٢٨٩ - مقدمة

المحاليل المتدرجة التى تستخدم لعمل منحنى القياس وخاصة فى القياسات الضوئية يجب ان يتوفر فيها بالإضافة الى شروط المحاليل القياسية ثلاثة شروط اخرى هى:

(١) ان تكون نقية جدا

(٢) ان تكون مخففة جدا

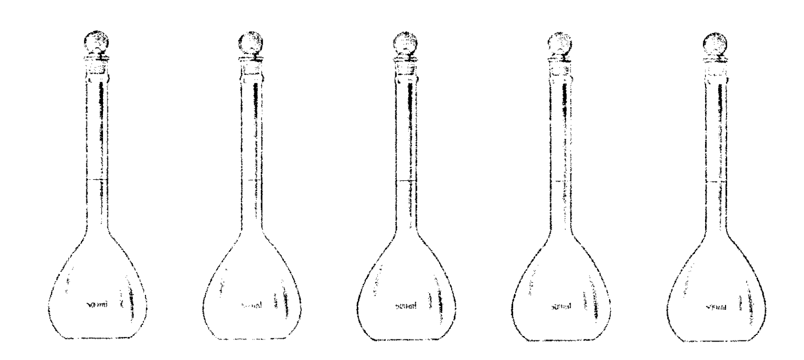
(٣) ان تكون متدرجة التركيز

ولدقة عمل هذه المحاليل المتدرجة وتلافى تباين الاخطاء عند تحضيرها نتبع الطريقة التالية :

(١) يحضر محلول أولى ذو تركيز مناسب بالطريقة السابق شرحها

(٢) تجهز : (خمسة) دوارق معيارية ١٠٠ مل شكل (١٩٦) بالغطاء نظيفة ويوضع فى كل منها كمية من الماء المقطر الى متصف الدورق .

(٣) ينقل بواسطة ماصة نقل سعة (١مل) ١مل فى الدورق الأول ، ٢ مل فى الدورق الثانى ، و ٣ مل فى الثالث ، وهكذا الى ٥ مل فى الدورق الخامس . ثم تكمل الدوارق للعلامة شكل (١٩٦).



شكل (١٩٦) خمسة محاليل متدرجة

٢٩٠ - إعادة التخفيف

إذا ظهر عند القياس على الجهاز أن المحاليل اكثر تركيزاً من مدى التحليل للجهاز فيجب إعادة تخفيفها . وفي هذه الحالة نجهز خمسة دوارق أخرى ١٠٠ مل نظيفة تملئ الى منتصفها بالماء المقطر ثم ينقل إليها من الدورق الخامس السابق تحضيره مقدار ٥ مل بماصة نقل نظيفة فى الدورق الأول . ١٠ مل فى الثانى و١٥ مل فى الثالث وهكذا ٢٠ مل فى الرابع و ٢٥ مل فى الخامس ثم تكمل بماء المقطر للعلامة ويحسب التركيز الجديد.

٢٩١ - مثال

عند عمل خمسة محاليل قياسية متدرجة من كبريتات النحاس . تم تحضير محلول ٠,١ عيارى من كبريتات النحاس النقية اللامائية . اخذ منه ١ مل فى كل دورق معيارى ١٠٠ مل واكمل الى العلامة . ثم تدرج التركيز بزيادة ١ مل فى كل دورق أخر حتى الدورق الخامس . احسب تركيز النحاس فى الدوراق القياسية الخمسة.

الحـــل

الوزن المكافئ للنحاس فى كبريتات النحاس = $\frac{\text{الوزن الذرى}}{٢}$

= ٦٣.٥٤ ÷ ٢ = ٣١.٧٧ جم

كمية النحاس فى ١ مل قوته ٠.١ عيارى = $\frac{١}{١٠٠٠} \times \frac{١}{١٠} \times ٣١,٧٧$

= ٠.٠٠٣١٧٧ جرام = ٣.١٧٧ ملجم

تركيز المحلول الأول = $\frac{٣,١٧٧ \times ١٠٠٠}{١٠٠}$ = ٣١.٧٧ ملجم/لتر

ويزداد كل محلول عن الأخر بمقدار = ٣١,٧٧ ملجم / لتر

فيكون تركيز الحلول الثانى = ٦٣,٥٤ ملجم / لتر

ويكون تركيز المحلول الثالث = ٩٥,٣١ ملجم / لتر

ويكون تركيز المحلول الرابع = ١٢٧,٠٨ ملجم / لتر

ويكون تركيز المحلول الخامس = ١٥٨.٨٥ ملجم / لتر

٢٩٢ - مثال

إذا أريد تخفيف المحاليل السابقة فاضيف ٥ مل من المحلـول الخـامس السـابق تحضيره الى دورق معيارى ١٠٠ مل واكمل للعلامة وزيد قدر هذا الحجم فى كل محلول قياسى عن الذى قبلة حتى المحلول الخامس . احسب تركيز المحلول الثالث الجديد.

الحل

كمية النحاس فى المحلول الخامس السابق تحضيره = ١٥٨.٨٥ ملجم / لتر

$$\text{كمية النحاس فى ١٥ مل منه} = \frac{١٥ \times ١٥٨,٨٥}{١٠٠٠} = ٢.٣٨٢٧٥ \text{ ملجم/لتر}$$

$$\text{تركيز المحلول الثالث الجديد} = \frac{١٠٠٠ \times ٢,٣٨٢٧٥}{١٠٠}$$

= ٢٣,٨٢٧٥ ملجم /لتر

٢٩٣ - عمل محاليل متدرجة ذات تركيز مصحح

نلاحظ ان تركيز المحاليل القياسية السابق ذكرها هو رقم يحتوى على كسر عشرى كبير مما يعوق عملية توقعية على الرسم البيانى أو يصعب عمليات الحساب للعينات المحسوبة منه بعد ذلك ، لذلك يفضل ان يكون تركيز المحاليل القياسية المتدرجة ذات أرقام صحيحة . ولكى يتم ذلك تتبع الطريقة التالية :

(١) يحسب مدى التحليل للمادة المراد حسابها بالطريقة السابقة أو تعرف من جداول خاصة أو من مراجع الكيمياء التحليلية .

(٢) يحسب اقل تركيز واعلى تركيز والفرق بين التركيز والذى يليه

(٣) يحسب التركيز المطلوب فى حجم المأخوذ من الدورق الرئيسى . ومنه يحسب تركيز المحلول الرئيسى .

(٤) تقدر كمية العنصر المراد اضافته الى الدورق الرئيسى

(٥) تحسب كمية المادة القياسية المحتوية على كمية العنصر المطلوب

(٦) توزن هذه الكمية وتذاب فى حجم الدورق المعيارى لعمل المحلول الرئيسى ثم تستكمل الخطوات كما سبق ذكره .

٢٩٤ - مثال

إذا كان مدى التحليل لتقدير النحاس من ٥ الى ١٢٠ ملجم / لتر احسب كمية كبريتات النحاس اللامائية النقية اللازمة لعمل ١ لتر والحجم اللازمة منه لعمل محاليل متدرجة مقاديرها ١٠٠ مل.

الحل

مدى التحليل من ٥- ١٢٠ = ١١٥ ملجم / لتر

عدد المحاليل = ٥ محاليل

فرق التركيز بين المحاليل = $\frac{١١٥}{٥}$ = ٢٣ ملجم/لتر

إذن يفضل ان يكون فروق التركيز اقل قليلا وليس اكبر حتى لا تخرج عن مدى التحليل ولتكن ٢٠ ملجم / لتر .

إذن الكمية التى توجد فى ١٠٠ مل من المحلول القياسى المتدرج الأول هى

= $\frac{٢٠ \times ١٠٠}{١٠٠٠}$ = ٢ ملجم

لو استخدم للنقل منه ١ مل ، إذن الكمية التى يجب توفرها فى هذا ١ مل هى ٢ ملجم إذن الذى يجب اذابتة فى اللتر منها = ١٠٠٠× ٢ = ٢ جرام

نسبة النحاس فى كبريتات النحاس = $\frac{Cu}{CuSO_4}$ = $\frac{٦٣,٥٤}{٦٣,٥٤ + ٣٢,٠٧ + ٦٤}$

$$= \frac{٦٣,٥٤}{١٥٩,٦١} = ١ : ٢,٥١٢$$

كمية النحاس التى فى تذاب اللتر = ٢ × ٢,٥١٢ = ٥,٠٢٤ جرام

٢٩٥ - مسائل

(١) احسب التركيز من المنجنيز فى المحاليل القياسية المتدرجة الخمسة التى حجم كل منها ١٠٠ مل . أضيف الى كل منها ١ مل وزيد بنفس الحجم كل مرة فى كل محلول متدرج . وكان تركيز المحلول الأولى ٠,١ مولر من برمنجنات البوتاسيوم .

(٢) احسب التركيز من الكوليسترول فى خمسة محاليل قياسية متدرجة . إذا أضيف إليها ١٠ ، ٢٠ ، ٣٠ ، ٤٠ ، ٥٠ مل على الترتيب فى ١٠٠ مل من محلول كوليستيرول قياسى اللتر منه يحتوى على ١٠ملجم كوليستيرول .

(٣) احسب الكمية التى يجب أضافتها من بيكرومات البوتاسيوم الى المحلول الأولى ليؤخذ منه ٥ ، ١٠ ، ١٥ ، ٢٠ ، ٢٥ مل/ ١٠٠ مل للمحاليل المتدرجة إذا أريد ان يكون تركيزها من البوتاسيوم ١،٢،٣،٤،٥ ملجم /لتر

(٤) إذا أريد عمل خمسة محاليل قياسية متدرجة من الكاروتين لقياس على جهاز ضوئى . وكان مدى التحليل على الجهاز ١٠ الى ٣٠٠٠ نانو جرام / لتر ويتوفر لدينا ماصة دقيقة سعة ٥٠٠ ميكرولتر ، فما هو تركيز المحلول القياسى الأولى من الكاروتين . وكم من الكاروتين (درجة نقاوته قياسى) الذى يجب ان يضاف الى دورق ١٠٠ مل لعمل هذا المحلول الأولى .

الباب الثانى

القياسات التحليلية

ANALYTICAL TECHNICS

الفصل الاول

القياسات الضوئية

OPTICAL TECHNICS

الفصل الثانى

القياسات الكهربية

ELECTRIC TECHNICS

الفصل الثالث

القياسات الفيزيقية

PHYSICAL TECHNICS

الفصل الأول

القياسات الضوئية

الموضوع الاول : اســس القياســـات الضوئيـــة

الموضوع الثانى : قانـــون لامبـــرت - بيـــر

الموضوع الثالث : الاجزاء الرئيسية للاجهزة الضوئية

الموضوع الرابع : القياس اللونـــــــــى

الموضوع الخامس : القياس اللونـــى الضوئـــى

الموضوع السادس : القياس الطيفـــــــى

الموضوع السابع : القياس الطيفـــى اللهبـــى

الموضوع الثامن : القياس بتحليل اشـــعة اكس

الموضوع التاسع : قياس التعكـــير و العتامـــة

الموضوع العاشر : التحليل بالانكســـار الضوئى

الموضوع الحادى عشر : قياس التألق و الضيـــاء

الموضوع الثانى عشر : قياس الضوء المســـتقطب

الموضوع الاول

أسس القياسات الضوئية

٢٩٦ - مقدمة

ما دمنا فى صدد الحديث عن الاستعانة بالاسس الضوئية وتطويعها للدلالة على مقادير مادية كمية ممثلة فى العناصر أو المركبات العضوية فى المخاليط والمزوجات الحيوية أو غير العضوية يكون من المفيد ان نبدأ حديثنا من بداية علاقة الضوء بالمادة .

كانت الفترة التاريخية التى اكتشفت فيها الالكترونات والاشعة الموجية فاتحة لعصر جديد هو عصر الفيزياء الذرية . فقد هيأ لنا هذان الاكتشافان بعض الدلائل الهامة التى اوحت الينا بفكرة عن التركيب النهائى للمادة .

فقد اظهرت لنا الفيزياء الحديثة ان بعض قوانين الفيزياء الاساسية السارية فى نطاق المقاييس الذرية ليست فى نفسها القوانين التقليدية متسربلة فى ثياب ميكروسكوبية . ولكنها شئ آخر يختلف عن تلك تماما . وعلى وجه التحديد . نشأت النظرية النسبية ونظرية الكم فى القرن الحالى لامدادنا بمفهوم جيد أكثر شمولا وعمقا وتغلغلا فى طبيعة العالم الفيزيائى . ومما يدعو للعجب ان كلتا هاتين النظريتين الفذتين قد تبلورتا من ظاهرة فيزيائية واحدة هى امواج الضوء . فقد قامت النظرية

النسبية لتعليل مشكلة انتقال الضوء ، اما نظرية الكم فقد بزغت لتفسير مسألة انبعاث الضوء وامتصاصه .

٢٩٧ - امواج الضوء Light Waves

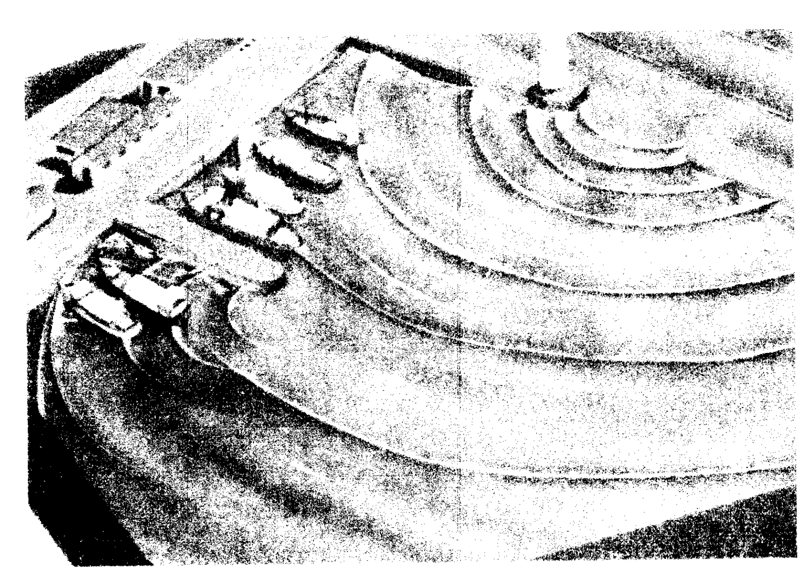
دعنا نتجاهل مؤقتا تفاصيل عملية انبعاث الضوء ، ونتأمل طبيعة امواج الضوء نفسها ، وأول سؤال يقفز الى الذهن هنا هو كيف نعرف ان الضوء موجة ؟ ان كشف الحركة الموجية سهل جدا فى حالة موجة حبل او الموجات فى الماء ، حيث نرى الموجة منتشرة ونستطيع ان نقيس سرعتها وترددها بطريقة مباشرة ، وموجات الصوت المنتشرة يمكن دراستها بوضع غطاء رقيق فى طريقها الى غير ذلك ، ولكن موجات الضوء لا يمكن كشفها بهذه الوسائل البسيطة فلا ترددها بسيط ولا سرعتها بطيئة بحيث يمكن استخدام وسائل ميكانيكية فى القياس ، فان موجة الضوء يمكنها ان تلف حول محيط الكرة الارضية عدة مرات قبل ان يرتد اليك طرفك .

لذلك نعتمد فى الاجابة على هذا السؤال على طرق غير مباشرة يمكن عن طريقها ان نستنتج استنتاجا ان الضوء عبارة عن موجات مستعرضة ، وذلك عند ملاحظة ظاهرتين مرتبطتين ارتباطا وثيقا بخصائص الحركة الموجية وهما ظاهرتى الحيود والتداخل .

٢٩٨ - ظاهرة الحيود Diffraction

عندما يسير الضوء فى وسط متجانس خال من العقبات فانه يسير فى خطوط مستقيمة ، وهذه القضية صحيحة ظاهريا بالنسبة لجميع انواع الموجات لكن حقيقة الامر تختلف عن ذلك ، فلو اخذنا مثالا من امواج الماء فى بحيرة او شط بحر نلاحظ انها تسير فى خطوط مستقيمة ولو اقتربت موجات الماء وهى تعبر مدخل حوض

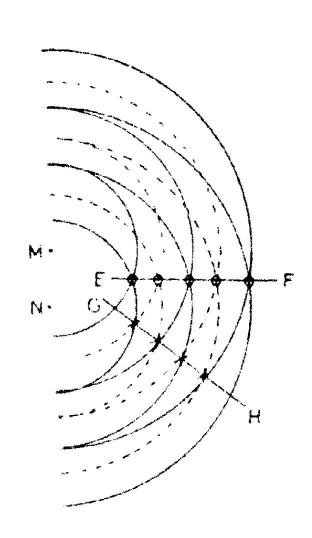
مراسى اللنشات او الميناء . و دققت النظر فى كيفية عبورها لهذا المدخل . تجـد انـها تنحنى مكونة انصاف دوائر بدلا من المرور فى خط مستقيم شكل (١٩٧) وتحـدث مثـل هذه الظاهرة في موجات الصوت اذ اننا نستطيع سماع الصوت النافذ من شقوق الابواب والنوافذ دون ان نكون فى خط مستقيم مبـاشر مـع الابـواب والنوافـذ . أى ان الصـوت ينتشر جانبيا عند مروره من مثل هذه الفتحات . ويسـمى انحنـاء الموجـة حـول عـائق بالحيود أو الزيغ Diffraction ولا توجـد صعوبـة فىمشـاهدة ظـاهرة الحيـود فـى حالة موجات الماء أو الصوت . ولكن ادراك الحيود فى حالـة موجـات الضـوء يعتمـد على ظاهرة اخرى معها هى ظاهرة التداخل.



شكل (١٩٧) تظهر الموجـ ت التى تدخل هذا الميناء ظاهرة الحيود و تنتشر الموجات فى الحوض كما لو كان الدخل هو مصدر منفصل للموجات

٢٩٩ - ظاهرة التداخل Interference

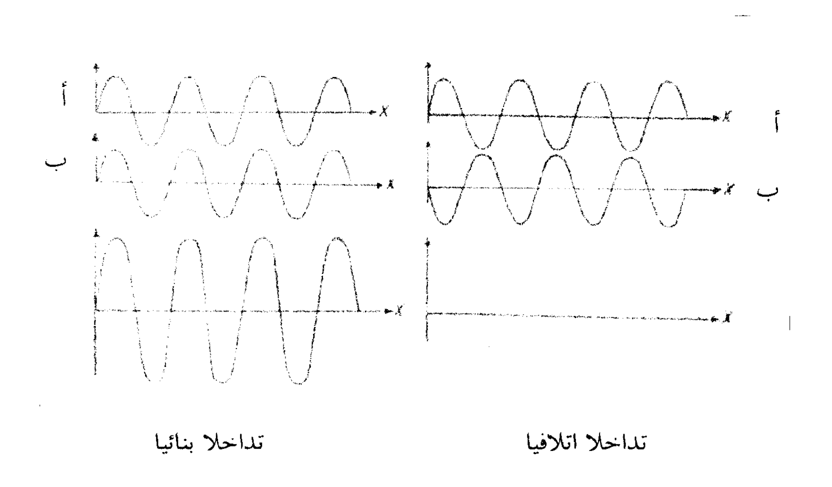
التداخل هو اضافة (موجبة او سالبة) لموجتين (او اكثر) من الموجات المتماثلة التى تعبر احدهما مسار الاخرى فى الفضاء ، و الموجات تساعد او تعاكس احداهما الاخرى أى انها تتداخل تداخلا بنائيا Constructive interference او اتلافيا Destructive interference حسب الظروف شكل (١٩٨) وإذا كان على قطارين موجيين مستمرين ان يتداخلا ، فلا بد ان يكونا ذوى طول موجى واحد ، ولو ان القطارات الموجية المتقاربة جدا فى الطول الموجى تستطيع ان تتداخل لحظيا أو دوريا .



شكل (١٩٨)
حركة حيود الضوء تؤدى حتما الى افتراض تداخل موجات الضوء

ان ظروف التداخل وشروطه بين قطارين موجيتين تتضح من شكل (١٩٩) فاذا كان للموجتين أ ، ب الطول الموجى نفسه ، وكانت كل منهما تتفق مع الاخرى فى نفس الخطوة (بمعنى انطباق القمة فى احدهما على نظريتها فى الاخرى) فان التداخل يكون بنائيا . اما اذا كانت فى الحالة التى تكون احداهما (ب) خارجه من الخطوة التى فيها الموجة (أ) بمقدار نصف الموجة يكون التداخل اتلافيا . ومن الواضح انه اذا كانت

السعتان متساويتان فان النتيجة للتداخل البنائى تكون موجة سعتها ضعف أى منهما . اما فى التداخل الاتلافى فتكون محصلة التداخل تساوى صفرا أى تنعدم الموجة الناتجة على الاطلاق .



شكل(١٩٩) تداخل الموجات

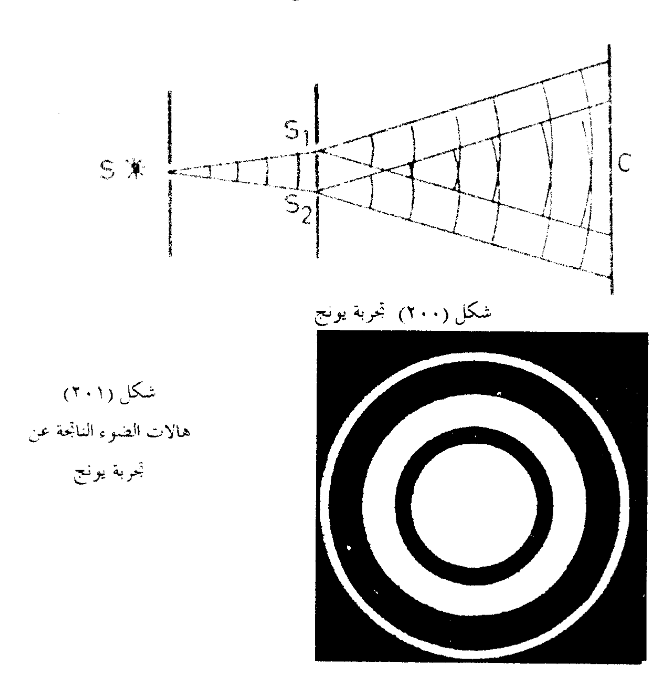
عرفنا الان فكرة مبسطة عن ظاهرتى الحيود و التداخل . و نذكر الان تجربة بسيطة توضح اهمية هاتين الظاهرتين فى دراسة الخصائص الموجية للضوء . وهذه التجربة اجراها يونج سنة ١٧٩٠ وهى تجربة رائدة وتاريخية .

٣٠٠ - تجربة يونج

صنع يونج ثقبا دقيقا فى حائل امام مصدر ضوئى وعلى مسافة من هذا الحائل الاول وضع حائلا ثانيا به ثقبان دقيقان ح١ ، ح٢ قطرهما اقل من ٠.١ ميلليمتر .

وعلى مسافة من بعضهما ٠,٥ ميليمتر . ووضع حائلا ثالثا على مسافة أخـرى استقبل عليه الضوء (شكل ٢٠٠) .

ولاحظ يونج وجود مناطق شديدة الاضاءة على الحائل الثالث تفصلها مناطق اقـل اضاءة وهكذا فى صورة هالات ضوئية دائرية متتابعة فى منتصفها نقطة شديدة الاضـاءة دائما ويمثل شكل (٢٠١) نوذجا لمثل هذه المناطق المضيئة والمظلمة صورت نتيجة حيـود الضوء وتداخله فى تجربة مشابهة لتجربة يونج .

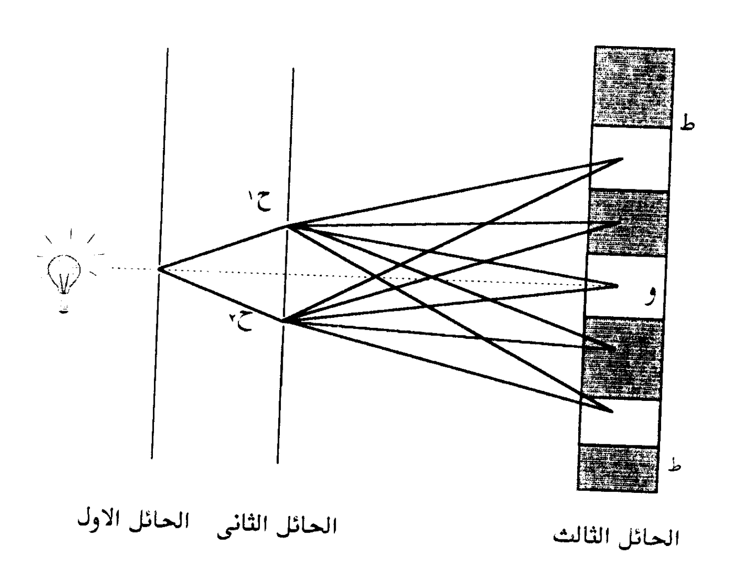


شكل (٢٠٠) تجربة يونج

شكل (٢٠١)
هالات الضوء الناتجة عن
تجربة يونج

ويفسر ذلك كما فى شكل (٢٠٢) بأن حزمة من الضـوء النـافذة مـن الثقـب الاول عانت حيودا فنفذت من كل من الثقبين ح١ . ح٢ حيث عـانت حيـودا اخـر ادى الى وصول شعاعين على الحائل الثالث كل منهما قادم من ثقب مـن ثقبـى الحـائل الثـانى

وكان وصول الشعاعين له حالات مختلفة باختلاف موقع وصولهما على الحائل الثالث ، فعند نقطة (و) فى مركز الحائل وصل الشعاعان فى نفس الخطوة لتساوى المسافة التى قطعها كل منهما (ضلعى المثلث متساوى الساقين) فحدث لهما تداخلا بنائيا فازدادت شدة إضاءة نقطة السقوط ولكن عند نقطة اخرى عند (ط) أو (ط) وصل أحد الشعاعين مختلفا فى خطوته عن الاخر لاختلاف المسافة التى قطعها كلا منهما ولكن كان الفرق مقداره طول موجة كاملة فاتفقا فى خطوة الموجة التالية فنتج عن ذلك تداخلا بنائيا ايضا فازدادت إضاءة نقطة السقوط ، ولكن فى المواقع بين (ط) ، (و) وبين (ط) و (و) كان الفرق فى الخطوة نصف الطول الموجى فحدث تداخلا اتلافيا فزال الضوء وكان الموقع مظلما وهكذا فى بقية النقط الاخرى تكون على درجات مختلفة من التداخل البنائى أو الاتلافى وبالتالى تختلف فى شدة اضائتها.

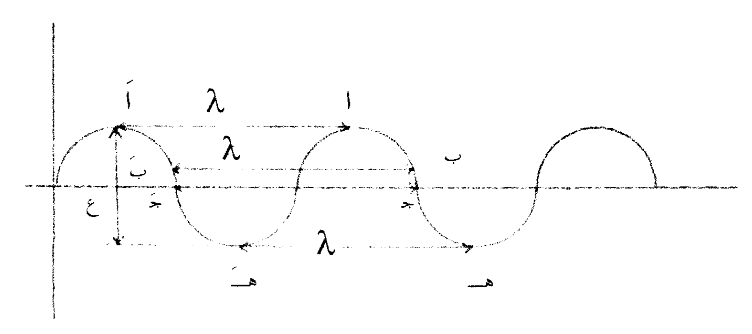


شكل (٢٠٢) تفسير تجربة يونج

يتضح من تجربة يونج ان الضوء يعانى حيودا وتداخلا . ولا نعرف ظاهرة تدل على حدوثهما الا فى الموجات . لذا يعتبر علماء الفيزياء ان حدوث هاتين الظاهرتين فى الضوء دليلا قاطعا على موجيته وسوف نعرف ان لذلك اهمية كبيرة فى الكشف الوصفى والكمى فى التحليلات البيولوجية .

٣٠١ - مواصفات الحركة الموجية

سبق ان حددنا طريقه انتقال الضوء بانها حركة موجية مستعرضة . و لذلك سوف يقتصر تعريفنا هنا للمواصفات الخاصة بالموجات المستعرضة و يمكن تمثيل الحركة الموجية بيانيا . و ذلك بتحديد موقع نقطة ما فى الوسط المهتز (المموج) بالنسبة للزمن شكل (٢٠٣) .



شكل (٢٠٣) مواصفات الحركة الموجية

والخصائص الموجية أربعة : أحدهما سرعة الموجات وهى ذاتها سرعة الضوء . وهى سرعة ثابتة مهما اختلفت الخصائص الثلاث الأخرى . واما الخصائص الثلاث الأخرى فهى :

٣٠٢ - طول الموجة

ويقصد به المسافة بين أى نقطتين متتاليتين تتحركان بنفس الطور اثناء انتشار الموجة . ويرمز له بالرمز (λ) وهو حرف إغريقى يقرأ (لمضا) ويمثلها فى الشكل(٢٠٣) الخطوط أ أَ ، ب ،بَ ، ج جَ ، هـ هـَ و هكذا .

وكل ضوء ذى طول موجى معين يختلف عن ضوء ذى طول موجى أخر . فعلى سبيل المثال فانك تستطيع بسهولة ان تميز بين اللون الأخضر والأحمر المنبعثين من لمبات الإعلانات فى الطريق ، والحقيقة ان سبب تفريقك بين هذا اللون وذاك راجع الى ان الضوء الذى تحس به عينك على انه الأخضر يسير بطول موجى مقدار ٥٥٠ نانومتر . بينما الطول الموجى للضوء الثانى وقدره ٧٠٠ نانومتر قد أعطى العين الإحساس باللون الأحمر . وعلى ذلك يعرف اللون بأنه :

(الاستجابة الفسيولوجية للأطوال الموجية المختلفة فى الطيف المنظور)

ويقاس الطول الموجى بالنانومتر أو قد يقاس بالميللى ميكرون وهما وحدتان متساويتان أو قد تقاس الأطوال الموجية القصيرة جدا بالانجسترم (Å) أو أجزائه . كما انها قد تقاس بالمتر أو حتى بالكيلو متر بالنسبة للموجات اللاسلكية .

٣٠٣ - سعة الموجة Amplitude (A)

وهى أقصى إزاحة عن موضع الاستقرار تصنعها اثناء سيرها ويرمز لها بالرمز (A)ويمثلها الخط (ع) فى شكل(٢٠٣) وتحدد سعة الموجة شدة الإضاءة فكلما زادت السعة زادت الشدة والعكس بالعكس .

٣٠٤ -الاهتزازة الكاملة أو الموجة الكاملة weve cycle

هى الحركة التى تصنعها نقطة مهتزة فى الفترة التى تمضى بين مرورها بنقطة واحدة فى مسار حركتها مرتين متتاليتين فى اتجاه واحد . والزمن الذى تستغرقه النقطة المهتزة فى عمل اهتزازة كاملة يسمى زمن الموجة أو الزمن الدورى .

٣٠٥ - سرعة الضوء أو سرعة الموجة الضوئية(c) Velocity

سرعة الموجات الضوئية وهى نفسها سرعة الضوء أى المسافة التى يقطعها الضوء أو الموجة الضوئية فى الثانية الواحدة وتساوى ٣×١٠ ^١١^ مم/ ث أى ٣×١٠ ^١٠^ سم / ث ويرمز لها بالرمز (c) وهى تمثل سرعة الضوء فى الفراغ . أما سرعة الضوء فى أى وسط (غير الفراغ) فيرمز له بالرمز (χ) .

٣٠٦ - العدد الموجى : Wave numtier

هو عدد الموجات فى وحدة الأطوال (هى هنا السنتيمتر الواحد)

٣٠٧ - التردد (Υ) Frequency

عبارة عن عدد الموجات التى يصنعها الضوء فى سيره فى مدة ثانية واحدة ويرمز له بالرمز الإغريقى (Υ) ويقرأ نيو ويقاس عادة بالوحدات التالية

الفرسنيل Fresnel ويساوى ١٠ ^١٢^ موجة / ث

الميجاسيكل Megacycle ويساوى ١٠ ^٦^ موجة / ث

الكيلوسيكل Kilocycle ويساوى ١٠ ^٣^ موجة /ث

ومن المعروف ان العلاقة بين المصطلحات السابقة تعطى بالعلاقة التالية :

$$\text{الطول الموجى} = \frac{\text{سرعة الضوء}}{\text{التردد}} \quad \text{أى} \quad \lambda = \frac{c}{\gamma}$$

والجدول (٩) يوضح الألوان المختلفة التى تحس بها العين نتيجة اختلاف الأطوال الموجية للضوء . والشكل (٣٠٤) يوضح الأطوال الموجية المختلفة باختلاف التردد والمناطق المختلفة لها .

جدول (٩) الاطوال الموجية للالوان المرئية الاساسية

اللون الضوئى	الاطوال الموجيةبالنانومتر	
	من	الى
الاشعة فوق البنفسجية (*)	١٩٠	٤٠٠
البنفسجية	٤٠٠	٤٥٠
الزرقاء	٤٥٠	٥٠٠
الخضراء	٥٠٠	٥٧٠
الصفراء	٥٧٠	٥٩٠
البرتقالية	٥٩٠	٦٢٠
الحمراء	٦٢٠	٧٦٠
القريبة من تحت الحمراء (*)	٧٦٠	٣٠٠٠
تحت الحمراء (**)	٣٠٠٠	١٠٠٠٠٠

(*) اشعة غير مرئية و لها تأثير حيوى . وقاتلة لبعض الميكروبات

(**) اشعة غير مرئية . وهى اشعة حرارية و قاتلة لمعظم الميكروبات

التردد مقدرا ب ١٠ ^س^

الطول الموجي بالمتر = ١٠ ^س^

الطول الموجي	س	ص	
A٠,٠٠٠١	-١٤	٢٢	
	-١٣	٢١	
	-١٢	٢٠	اشعة جاما
	-١١	١٩	
1 A	-١٠	١٨	
1 NM	-٩	١٧	اشعة اكس
	-٨	١٦	
	-٧	١٥	
1μ	-٦	١٤	فوق البنفسجية / الضوء المنظور
	-٥	١٣	
	-٤	١٢	تحت الحمراء
1mM	-٣	١١	
	-٢	١٠	
	-١	٩	الموجات اللاسلكية
1M	٠	٨	موجات هرتزن
	١	٧	
	٢	٦	
1kM	٣	٥	موجات الراديو و الاذاعة
	٤	٤	
	٥	٣	
	٦	٢	الترددات المسموعة
	٧	١	
١٠٠٠٠٠ كيلومتر	٨	٠	

شكل (٢٠٤) اطوال الموجات الكهرومغنطيسية وخصائصها

٣٠٨- الموجات الكهرومغنطيسية

وبالنظر الى الرسم التخطيطى شكل (٢٠٤) نلاحظ انه يمكن تصور عددا لا نهائيا من الأطوال الموجية للأشعة الضوئية و اظهر مثال على ذلك ان الأطوال الموجية الواقعة بين ٤٠٠ و ٧٦٠ نانومتر تؤثر على العين وبالتالى على مراكز الإحساس فى المخ تأثيرات مختلفة باختلاف أطوالها الموجية فتعطى الإحساس بالألوان المختلفة كما أسلفنا وهى تكاد تفوق الحصر. ولكن زيادة الطول الموجى عن ذلك أو صغره يجعله غير منظور للعين وفى نفس الوقت يكسبه خصائص أخرى كأن يجعله حاملا للحرارة كما فى الأشعة تحت الحمراء أو قادرا على النفاذ فى الأجسام المعتمة كما فى أشعة اكس وغير ذلك .

ومع أننا فى حياتنا العامة لا نطلق كلمة الضوء إلا على تلك الإشعاعات المنظورة ذات الأطوال الموجية من ٤٠٠ الى ٧٦٠ نانومتر إلا انه فى الحقيقة ليس هناك ادنى اختلاف يدعو للتفرقة بين الإشعاعات المنظورة أو غير المنظورة طويلة الموجة أو قصيرتها إذ كلها ذات طبيعة واحدة وقانون واحد وان اختلفت فى خصائصها المؤثرة فى الموجودات والمواد .ولذلك سوف نطلق عليها اسم الأمواج الكهرومغنطيسية كاسم عام على ان نعطى لها اسما يناسب خصائصها عند حدود الأطوال الموجية الخاصة بكل حالة .

وبملاحظة الشكل التخطيطى (٢٠٤) يمكن تميز مناطق مختلفة حسب اختلاف الأطوال الموجية والتردد كما هو موضح فى جدول (١٠).

جدول (١٠)

مناطق الاطوال الموجية للأمواج الكهرومغنطيسية

المنطقة		الأطوال الموجية من	الى
اشعة جاما	γ-rays	0.001A	0.01A
اشعة اكس	X-rays	0.01A	10A
الاشعة فوق البنفسيجية	Ultra-violet	190nM	400nM
الضوء المنظور	Visible light	400nM	760nM
الاشعة تحت الحمراء	Infra-red	760nM	100000nM
الموجات اللاسلكية	Hertzian waves	1mM	100cM
موجات الراديو	Radio waves	100cM	1kM
موجات الإذاعة	Audible frequencies	1kM	10kM

مصادر الموجات الكهرومغنطيسية

٣٠٩ -مقدمة

لقد اصبح من المؤكد الان ان الموجات الكهرومغنطيسية بكافة اطوالها تنتج من الذرات ،لكن كيفية تفسير ذلك ظلت مشكلة محيرة للعقول فترة طويلة ، واذا كان

العلماء الان وبعد تحقق العديد من الافتراضات التى وضعت لهذا التفسير يرتاحون الى النظريات الحالية التى سنعرض موجزا لها الان الا ان هناك الكثير من النقاط فى هذا الموضوع ما زال يكتنفها شىء من الغموض .

وعندما اثبت البرت اينشتاين ان المادة والطاقة هما صورتان لشئ واحد ويمكن ان يتحول أى منهما الى الاخر . اصبح من المنطقى ان تكون الذرة وهى التى تتمثل فيها المادة هى مصدر الموجات الكهرومغنطيسية التى تتمثل فيها الطاقة .

واذا كان مصدر الموجات الكهرومغنطيسية هى الذرة او الجزيئات المتكونة من ترابط واتساق هذه الذرات فبقى ان نوضح الان كيف يشع الضوء من الذرات .

٣١٠ - نظرية الكمة Quantum theory

عرفت فكرة كمة الطاقة Quantum of energy على يد ماكس بلانك Max Blankسنة ١٩٠٠ . حيث استخلص من ابحاثة ان الذرات أو الجزيئات لا تشع اشعاعا متصلا . بل تحدث الاشعاع على دفعات أو نبضات لكل منها طاقة محدودة . وقد اطلق بلانك على نبضة الطاقة لفظ (كمة Qumantum وجمعها كمات Quanta) وهو اصطلاح يقصد به كمية محدودة من أى شىء . وفى العادة ان أى شئ لا يقبل التجزئة يكون هو وحدة جنسه . فعلى هذا الاعتبار يكون الفرد البشرى يمثل كمة من السكان . اذا انه لا يوجد كسور من المخلوقات البشرية وبالمثل شحنة الالكترونات هى كمة الكهرباء . وهكذا وتقضى النظرية ان كمية الطاقة (V) والتى تمتلكها الكمة تتناسب مع ترددها (Y) ويتبع ذلك ان كمية الاشعاع لا تمتلك طاقة محددة فحسب بل اكثر من ذلك تتميز بتردد معين ويمثل ثابت التناسب فى جميع الاحوال مقدارا واحدا يعرف بثابت بلانك ويرمز له بالرمز (H)

وعليه فكمة الطاقة الاشعاعية التى ترددها (Υ) هى (V = HΥ)

وعليه فكلما كان طول الموجة قصيرا زاد ترددها وزادت الطاقة التى ينبغى ان تملكها الذرة حتى يتشعع منها ذلك الطول الموجى ، ولذا فلا يتسنى الا لعدد صغير نسبيا من الذرات ان تشع اطوالا موجية قصيرة .

٣١١ - الفوتون Photone

تحدثنا عن كمة الطاقة والتى على اساسها امكن تعريف الضوء على انه سيال من الكمات . ولكن هذا التحديد فى كون موجة الضوء سيال من كمات الطاقة يفسر كيفية تكوينها وكيفية فنائها عند انتقالها من الذرة أو الجسم المولد لها الى الذرة أو الجسم الذى سوف يمتصها وتفنى فيه . على انها انتقال طاقة ليس الا .

ولكن ما واجهته هذه النظرية من انتقادات فى هذا الحين انها لم تفسر كيفية تصور انتقال الطاقة فى شكل كمات فى الفراغ وكيفية تحمل طاقة على لا شىء وكان لابد من تصور جسما ولو دق غاية الدقة يحمل هذه الطاقة أو ان تكون هذه الطاقة هى هو .

وقد اطلق على الكمات الطليقة بناء على ذلك اسم الفوتنات ووجد انها يمكنها ان تغير من ترددها عندما تتشتت ، كما امكن اثبات ان للضوء الذي هو بناء على هذا التصور قطار من الفوتنات ضغطا بسبب تغيير كمية الحركة الحادث بانعكاس الموجات ، ومعنى ذلك ان الفوتنات جسيمات . وهذا ما رسخ بنيان هذه النظرية حتى الان .

وقد ظهر مع نهاية الربع الاول من هذا القرن جدلا كبيرا للتوفيق بين الخواص الموجية للضوء وبين خواص الفوتونات كجسيمات . وبدون الدخول فى تفاصيل كثيرة فقد استقر الرأى على ضوء التجارب التى تلت هذه الفترة انه لا تناقض فى كون الضوء

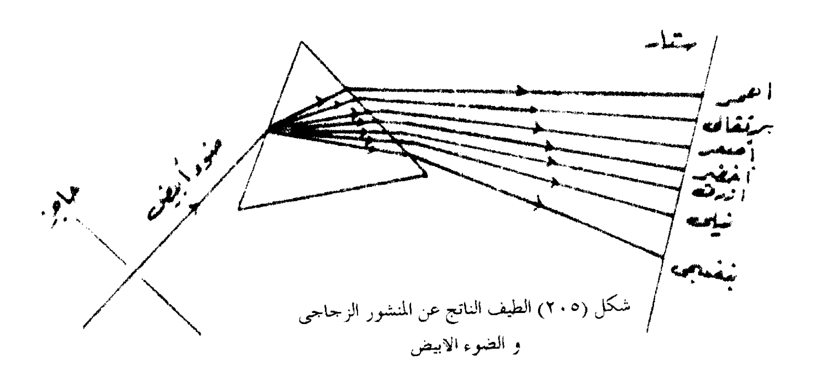
عبارة عن سيال من الفوتونات وفى نفس الوقت له الخاصية الموجية . حيث اتضح ان الجسيمات كلما دقت امكن ان يكون لها خواص موجية وطول موجى وانها قد تظهر تأثيرات تداخل . وامكن اثبات ذلك فى الالكترونات مع انها جسيمات كبيرة جدا اذا نسبت الى جسيمات الفوتونات .

٣١٢ - الطيف Spectrum

أما وقد وصلنا الى هذا القدر من المعلومات فيكون من المفيد ان نعرف مضمون ومعنى كلمة الطيف Spectrum حيث نستعملها كثيراً كبديل عن معنى الضوء أو الأشعة الكهرومغنطيسية أو الكهروضوئية أو مقرونا بهما .

فلو صنعت ثقبا فى حائل وعرضتة فى طريق الأشعة (أشعة الشمس مثلا) أو أى ضوء ابيض واستقبلت الضوء النافذ منه على حائل أخر . ترى بقعة ضوء بيضاء على الحائل . ولو وضعت منشورا زجاجيا فى طريق حزمة الضوء النافذ من الثقب تلاحظ تميز البقعة البيضاء السابقة الى ألوان مختلفة مرئية على الوجه التالى : (احمر . برتقالى . اصفر . اخضر . ازرق .نيلى . بنفسجى) شكل (٢٠٥) وتسمى هذه البقعة الملونة بالطيف . وتسمى هذه الألوان بهذا الترتيب بألوان الطيف . ولو رفعت المنشور الزجاجى من مسار حزمة الضوء تعود الهالة البيضاء مرة أخرى ويختفى الطيف .

وعلى أساس دراستنا السابقة نستطيع ان نقول ان الحزمة الضوئية أو ان شئت ان تقول الإشعاع الضوئى من حيث هو . كان قبل وضع المنشور فى طريقة . وما زال بعد وضعة أو رفعة ولكن الذى اختلف هو تمييز عيوننا لمكوناتها . فكأننا نطلق كلمة الطيف للدلالة على الكيفية التى يمكن منها أدراك أطوال الموجات المكونة للشعاع الضوئى مرتبه حسبما هى موجودة فيه .



شكل (٢٠٥) الطيف الناتج عن المنشور الزجاجى
و الضوء الابيض

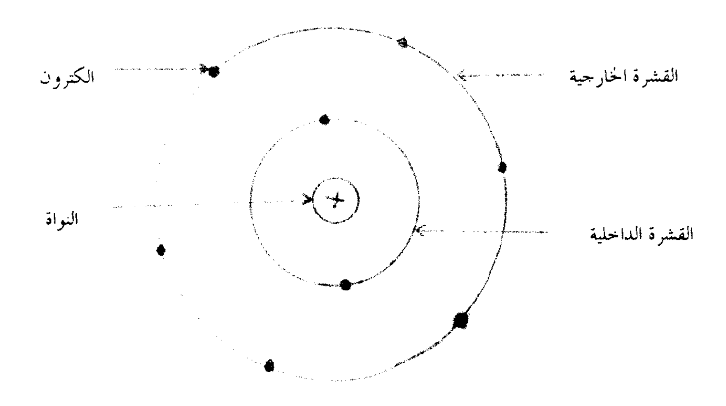
فالأمر بالنسبة للضوء المنظور هين ميسور إذ يمكن التعرف على طيفه بتفريق أطواله الموجية عن بعضها بالمنشور الزجاجى مثلا أو بأى كيفية أخرى فتظهر للعين مكونات من الأطوال الموجية المختلفة فى صورة ألوان البقعة السابق ذكرها والتى قد تكون جميعها موجودة فى الشعاع الذى يظهر لونه ابيضا قبل تفريده أو قد يكون واحد منها أو اكثر غير موجود فيظهر لون الضوء قبل تفريده خليط من الألوان المكونة له .

أما فى حالة الضوء غير المنظور فيحتاج الأمر لطريقة أخرى للتعرف على تفريد الاطوال الموجية المكونة له . أو بمعنى أخر للتعرف على طيفه . وتكون هذه الطريقة باستخدام أجهزة خاصة ترسم لنا مفردات هذا الضوء غير المنظور على شكل رسما بيانيا يعبر عن تفريده الأطوال الموجية التى يشتمل عليها .و يسمى هذا الرسم البيانى فى هذه الحالة طيف الضوء المنظور .والرسم التخطيطى شكل ١١٧ يعتبر رسما تخطيطا للطيف الكهرومغناطيسى الكامل .

٣١٣ - الانبعاث الضوئى Light Emission

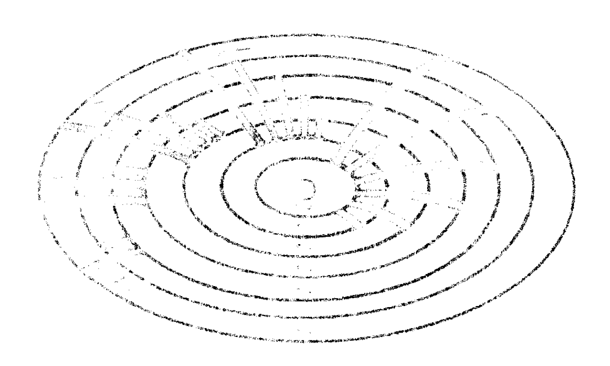
الذرة تتكون بصورة مبسطة كما فى شكل (٢٠٦) من نواة موجبة تتركز فيها كتلة الذرة وتشغل حيزا صغيرا جدا من حجم الذرة . وبقية حجم الذرة عبارة عن فلك

ومدارات تدور فيها الالكترونات وهى تدور فى مدارات أو قشر تتخذ أرقاما هى العدد الكمى (ن) حيث ان = ١، ٢، ٣، ٤، ...



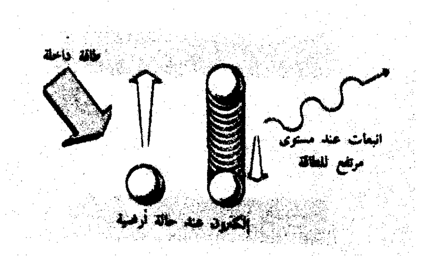
شكل (٢٠٦) تركيب مبسط للذرة

ولا تحتوى القشرة الواحـدة إلا على عـدد = ٢ن^{2} إلكـترون علـى الأكـثر .وكـل إلكترون يدور فى مدار فى قشرته بطاقة حركة ثابتة بحيث ينشأ عن سرعة دورانه قوة



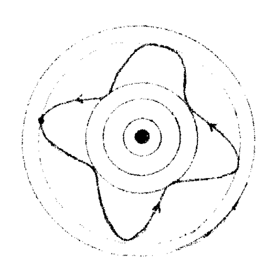
شكل (٢٠٧) عندما تقل طاقة الذرة تهبط الالكترونات الى المستويات الاقل

طرد مركزى تساوى وتضاد فى الاتجاه قوة جذب النواة الموجبة له وعلى ذلك سميت هذه المدارات (مستويات الطاقة للإلكترونات) فإذا زادت طاقة الذرة لأى سبب من الاسباب فان الإلكترون الواحد يمكن ان يهبط الى مستوى الطاقة ويفقد بذلك كمة واحدة وهذه الكمة المفقودة تخرج من الذرة منطقة فى صورة فيتون وبتوالى هذه العملية ينطلق الضوء من الذرة فى شكل كمات أو سيال من الفوتنات كما فى شكل (٢٠٨، ٢٠٩ ، ٢١٠) .



شكل (٢٠٧)

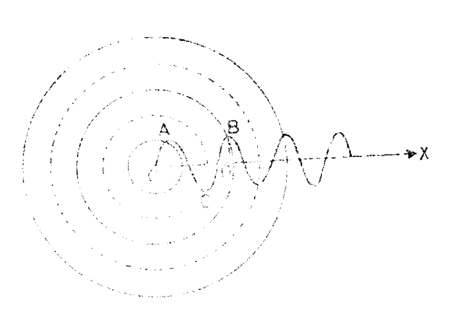
انتقال الالكترون من مستوى طاقة الى ادنى منه ينتج طاقة ثم يكتسبها من الوسط فيعود الى المستوى الاول



شكل (٢٠٩)

مع تكرار انتقال الالكترون

تكون الحركة موجية



شكل (٢١٠)

مع ترد الالكترونات تنتفـــخ الـــذرة و تنكمش فى شكل دورى، و تنتج عن ذلك طاقة انبعاث ذات حركة موجية هى الموجات الكهرومغنطيسية

صمن المعروف ان ذرات العناصر المختلفة تختلف بعضها عن بعض فى كل أو أى من الاعتبارات التالية :

(١) عدد الإلكترونات فى المدار قبل الأخير

(٢) عدد الإلكترونات فى المدار الخارجى للذرات أو الأيونات

(٣) بعد المدار الأخير أو قربه من النواة (حجم الذرة أو الأيون)

(٤) الشحنة الكهربية للأيونات

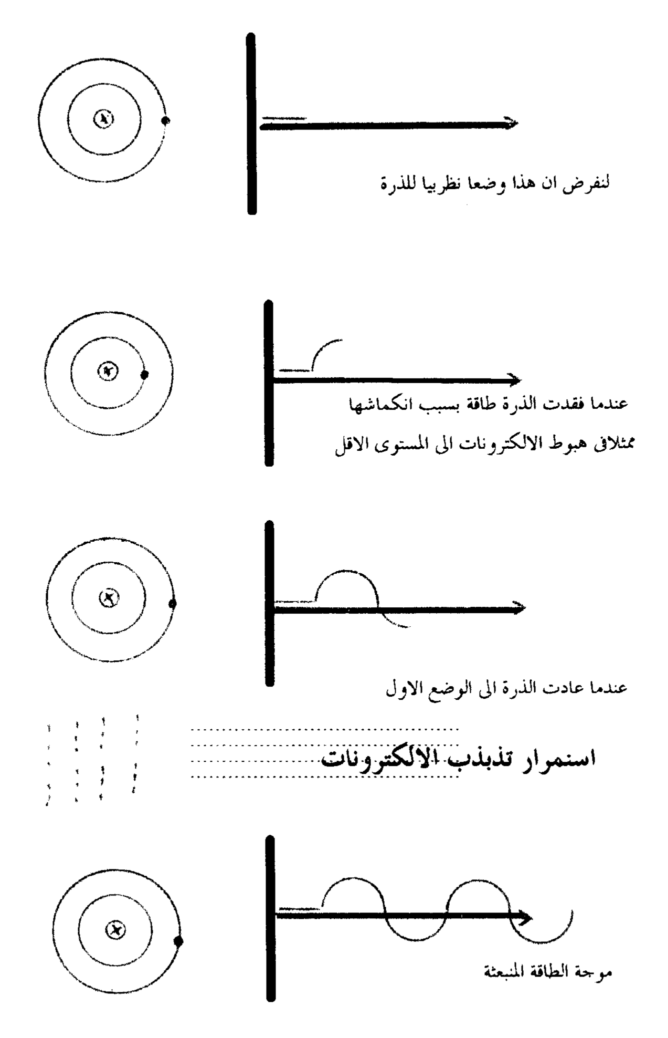
(٥) الشحنة الكهربية لنواة الذرة

(٦) الوزن الذرى

فلو ان ذرة مثلا تحتوى على عدد من الالكترونات فى المدار الخارجى اقل من وضع استقرارها . فلكى يتم استقرار الذرة يميل إلكترون من المدار الداخلى للخروج الى المدار الخارجى ويصحب ذلك زيادة فى طاقة الذرة نتيجة امتصاصها لطاقة خارجية مقدارها كوانتم ولكن سرعان ما يعود الى مكانة بواسطة قوة جذب النواة له مؤديا الى انبعاث للطاقة . ثم يخرج الى المدار الخارجى ثم يعود . وهكذا ويؤدى ذلك الى ان الذرة تظل فى حالة تذبذب فى الطاقة قلة و زيادة شكل (٢١١) .

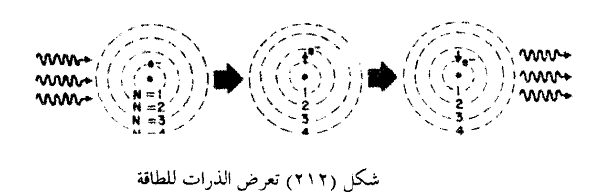
ونظرا لان كل عنصر فى حالته الساكنة (غير معرض لطاقة خارجية) يكون له هذا التذبذب فى الطاقة التى يعبر عنها (بالطيف) ويعبر عن طول الموجات التى ينبعث بها هذا الطيف الضوئى بطول الموجات الضوئية ولما كان كل عنصر يختلف عن غيره بالنسبة للاعتبارات الستة السابقة كان لابد ان يكون لكل عنصر طول موجى خاص به يختلف عن غيره من العناصر الأخرى .

ولكن إذا عرضت الذرة الى طاقة خارجية (ضوئية – حرارية – إشعاعية – كهربية) فان هذا يحدث فى الذرة حالة هياج وثورة Excitation . حيث ان الذرة

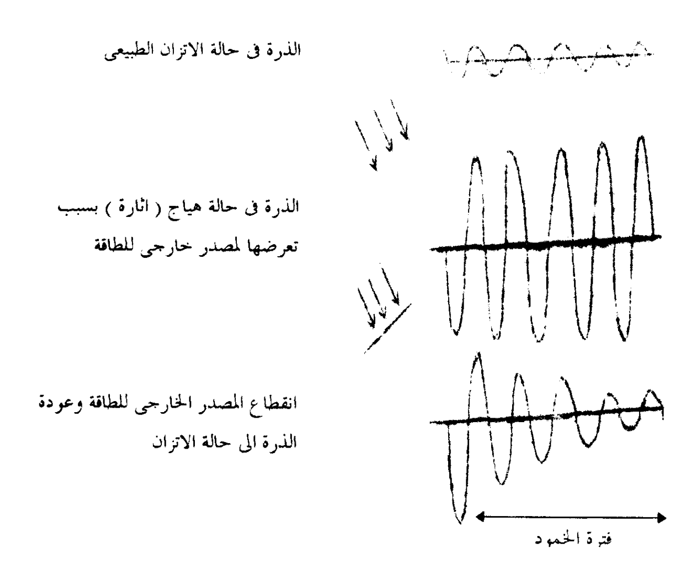


شكل (٢١١) التوقيع البيانى لطاقة الانبعاث

تمتص هذه الطاقة فتزداد طاقة الإلكترونات ولكن سرعان ما تتكدس فى الذرة كمية مـن الطاقة اكثر مما تحتمل ، ولكى تعود الى وضعها الطبيعى تنبعث منها كمية من الطاقـة بقوة ولكن تكون هذه الطاقة المنبعثة اكثر مما يجب مما يجعلها تعود الى امتصاص كمية اخرى من الطاقة المسلطة عليـــها ، وهكـذا شكـل (٢١٢) ، ولكـن إذا مـا قطـع مصـدر الطاقة المسلطة عليها فأنها تعود الى اتزانها الطبيعى الأول ويمكن تمثيل ذلك بيانيا كما فى الشكـــــل(٢١٣) .



شكل (٢١٢) تعرض الذرات للطاقة



شكل (٢١٣) تعرض الذرة لطاقة خارجية ثم انقطاعها

انواع الطيف

٣١٤ -مقدمة

لو ان قطعة من مادة صلبة كالحديد مثلا سخنت الى درجة عالية من الحرارة الى درجة الاحمرار أو الى درجة الابيضاض ، او ان فتيلا من التنجستين كالمستعمل فى المصباح الكهربى سخن الى حد التوهج بأمرار تيار كهربى فيه ، ثم أخذت حزمة من هذا الضوء وحللتها الى مكوناتها من الأطوال الموجية بالمنشور الزجاجى السابق ذكرة أو باستخدام طريقة اكثر منه دقة مثل محزوز الحيود ، تلاحظ ان طيف هذا الطراز من المصادر الضوئية يحتوى على كل الأطوال الموجية للضوء المنظور ويسمى هذا بالطيف المستمر .

ومن مصادر الضوء الشائعة أنبوبة التفريغ الكهربى (لمبة الفلورسنت) والتى تحتوى على غاز مستثار يعطى ضوءا منظورا ، ولو حللت حزمة ضوئية منه تلاحظ فيها مناطق معتمة ومعنى ذلك ان ضوءها لا يحتوى على جميع الأطوال الموجية وانما ينقص بعض الأطوال فيظهر مكانها معتما عند التحليل ويسمى هذا الطيف فى هذه الحالة بالطيف المتقطع وثمة ملاحظة يجب ان نسوقها هنا فلو تأملنا طيفا متقطعا لأنبوبة تفريغ كهربى تحوى غاز النيون لوجدنا ان الطيف يظهر على شكل عدة خطوط وكل خط منها يناظر طولا موجيا معينا وهذه المجموعة من الخطوط يتفرد بها النيون أما الهيليوم مثلا فيعطى مجموعة أخرى من الخطوط تختلف عنها تماما الاختلاف .

و لا يوجد أبدا عنصران لهما الطيف نفسه

وتحتوى أطياف معظم العناصر على عدد كبير جدا من الخطوط ، وهناك قلة من العناصر لها أطياف ابسط ، ولعل طيف الصوديوم هو اقل الأطياف المنظور تعقيدا اذ ان

كل طاقته تقع فى خطين أصفرين متلاصقين لهمـا الطـول الموجـى نفسـه تقريبـا فطـول موجة أحدهما ٥٨٩ نانومتر وطول الموجة الأخرى ٥٨٩،٦ نانومتر.

وكان لجوستاف خرشوف فى عام ١٨٦٢ الفضل فى اثبات ان قوى الامتصـاص و والانبعاث من أى جسم مشع تكون هى نفسها و قد اثبت ان هناك تطابقا بين الخطين الداكنين اللذين ينتجان عندما يرى الطيف من خلال بخار الصوديوم.

والطيف الذى تنحصر معظم طاقته في خط ضيق من خطوط الطيـف يسـمى طيفـا خطيـا ، ويعتـبر الضـوء الـذى لـه هـذا الطيـف " ضـوء أحـادى اللـون Monochromatic light.

وبناء على ما تقدم يمكن تقسيم الأطياف الى قسمين رئيسيين هما :

الأطياف المنظورة Visible spectra وهى التـى تقـع اطوالهـا الموجيـة بـين ٤٠٠ – ٧٦٠ نانومتر

الأطيـاف غـير منظـورة Invisible spectra وهـى التـى تزيـد أو تقـل موجاتها عن ذلك ، و الأطياف غير المنظورة ليس لها أقسام كما هو الحال فى الأطياف المنظورة ، وذلك لان تقسيم الأطياف المنظورة مبنى على أساس الشكل المنظور للطيف .

٣١٤ -انواع الأطياف المنظورة
Types of visible spectra

(١) **الطيف المستمر** **Contenuous spectrum** ويتكون من جميع الاطوال الموجية بالتتابع ، ويظهر عبارة عن الألـوان المشـهورة السـتة أو السـبعة مرتبـة ترتيبا تتابعيا .

(٢) **الطيف الخطى Line spectrum** ويتكون من طول موجى واحد أو طولان قريبان جدا من بعضهما ويظهران عبارة عن خط ذى لون مميز وعلى جانبية منطقة إظلام ومن أمثلة ذلك طيف الصوديوم .

(٣) **الطيف الشريطى Band spectrum** وهو عبارة عن طيف يحتوى على بعض الأطوال الموجية ولا يحتوى على غيرها ويظهر عبارة عن شريط من خطوط متقاربة وعلى جوانبها منطقة إظلام ومن أمثلة ذلك معظم المركبات الكيماوية . ويمكن الحصول على الطيف الشريطى بتسخين أحد الأملاح الصلبة .

٣١٥ - اطياف الانبعاث والامتصاص

ومن ناحية أخرى يمكن تقسيم الأطياف حسب اصلها سواء كانت منظورة أو غير منظورة الى قسمين :

(١) **أطياف الانبعاث Emission spectra** وهى الأطياف الناتجة عن الأشعة التى مصدرها ذرة عنصر أو ذرات مركب ما عندما ينبعث منها إشعاع كهرومغنطيسى لأى سبب من الاسباب

(٢) **أطياف الامتصاص Absorption spectra** وهى الأطياف الناتجة بعد امرار شعاع ضوئى بذرة أو جزئ ، حيث يمتص هذا الجزىء أو تلك الذرة جزء من الأطوال الموجية ويترك الباقى الذى يظهر عبارة عن طيف مستمر به خطا معتما او عدة خطوط معتمة عند أطوال موجة معينة خاصة بالذرة أو الجزىء الذى اعترض طريقة وتعتبر صورة انبعاث ذرة أو جزئ هى الصورة العكسية أو السالبة لصورة طيف

امتصاصها كما اوضحنا سابقا طبقا لماثبته جوستاف خروشوف. والجدول (١١) يبين الطول الموجى الممتص بواسطة بعض العناصر ولونه .

جدول (١١)

لون الطيف لبعض العناصر و اطوالها الموجية (Å)

العنصر	اللون	الطول الموجى	العنصر	اللون	الطول الموجى
البوتاسيوم	احمر غامق	٧٦٨٥	الزئبق	اخضر	٥٤٦١
الاكسجين	احمر غامق	٧٦٣٠	الحديد	اخضر	٥٢٧٠
الاكسجين	احمر غامق	٧٨٧٠	الايدروجين	ازرق	٤٨٦١
الايدروجين	احمر	٦٥٦٣	الايدروجين	بنفسجى	٤٣٤٠
الصوديوم	برتقالى	٥٨٩٦	الكالسيوم	بنفسجى غامق	٣٩٦٨
الصوديوم	برتقالى	٥٨٩٠	الكالسيوم	بنفسجى غامق	٣٩٣٤
الهيليوم	اصفر	٥٨٧٦			

٣١٦ - طيف الجزيئات

يمكن ان يحدث ايضا للجزيئات انواع مختلفة من الحركة الجزئية مثل دوران الجزىء حول نفسه Rotation واهتزازه Vibration أو كما يحدث فى الذرات يمكن ان تنتقل الإلكترونات فى المدارات الجزيئية نتيجة امتصاص طاقة من أشعة كهرومغنطيسية ذات طاقة معينة ، وهذه الأطياف تعدد إحدى الأسس التى يقوم عليها الكثير من انواع التحليلات .

الموضوع الثانى

قانون لامبرت بير

٣١٧- مقدمة

الان يمكننا ان نعرض أساليب القياسات الضوئية وكيفية استغلال نظرية وخصائص الضوء والطيف فى التحليلات الكيماوية المختلفة .

ويعتمد هذا الأسلوب فى القياس على مقارنة تركيز أو كثافة ضوئية غير معروفة بطيف ذى طول موجى معين من الأطوال الموجة للطيف المستمر فى محلول له كثافة ضوئية معروفة وتركيز معلوم .

من المقدمة السابقة عن الضوء يمكن القول ان لون محلول ما ، هو طيف ذو طول موجى واحد أو مجموعة متقاربة من الأطوال الموجية المنظورة وان المادة التى تتميز بهذا اللون تعطى طيفا انبعاثيا خطيا عند هذه الأطوال الموجية كما أنها ايضا قادرة على امتصاص هذه الأطوال الموجية من الطيف المنظور المستمر وفى حالة الكشف الوصفى فى الكيمياء التحليلية يكون من السهل الحكم على وجود مادة ما أو مركب ما أو حتى ذرة ما بمقارنة طيف امتصاصها بطيف امتصاص المواد المعروفة ، ويشبه ذلك أسلوب التعرف على أحد المجرمين بمقارنة بصمة أصابعه التى تركها فى مكان الجريمة ببصمات جميع المجرمين أو جميع أفراد المجتمع المسجلة فى السجل المدنى ، حيث ان لكل فرد بصمة خاصة به .

و نظرا لان لكل عنصر ولكل مركب بصمة خاصة به هى طيف امتصاصه أو طيف انبعاثه (مع ملاحظة ان أحدهما صورة النيجاتيف للأخر) أو بمعنـى أدق طـول موجـى خاص به يمكن التعرف علية بسهولة فى جميع مخاليطة ومركباته ،ولكن ما نريـد ان نبحثه الآن هو كيف يمكننا التعرف على تركيزه بعد التعرف على هويته . والأمر ليـس صعبا الى درجة كبيرة ، فلنفرض ان ضوءا شدتـه (I_o) سـقط علـى محلـول يحتـوى عنصر ما ونفذ منه الى الجهة الأخرى ، فمن البديهى انـه لا تكـون شدتـه التـى خـرج بها مساوية لشدته التى سقط بها ، وايا كان مقدارها فلتكن (I_t).

وذلك الجزء الذى تبدد من الضوء الأصلـى جـزء منـه بـلا شـك امتصـه المحلـول فليكن (I_a) وجزاء آخر انعكس عن الأنبوبة الزجاجية المحتوية على المحلـول فليكـن (I_r).

ومعنى ذلك ان الضوء الأصلى الساقط (I_o)تـوزع الى ثـلاث اقسـام هـى الضـوء المنعكس (I_r) والضوء الممتص (I_a)والضوء النافذ (I_t) حيث

$$I_o = I_r + I_a + I_t \quad \ldots (1)$$

ونظرا لان الجزء المنعكس من الضوء يتوقف على نوع وشكل ومادة ولمعان الأنبوبـة الزجاجية المحتوية على المحلول فيمكن التخلص من هذا الجـزء مـن المعادلـة بتثبيتـه عند نسبة ٤٪ وهى النسبة التى ينعكس بها الضوء عن الزجاج وبتوحيد نفـس الأنبوبـة عند مقارنة الألوان ، وبحيث يكون الخصم فى كل مرة هو نفسـه وبذلـك يمكـن اهمالـه من المعادلة باعتبار ان الضوء الأصلى (I_o)بعد خصم الضوء المنعكس .

وبذلك تؤول المعادلة السابقة الى $I_o = I_a + I_t$

أو بمعنى أخر :

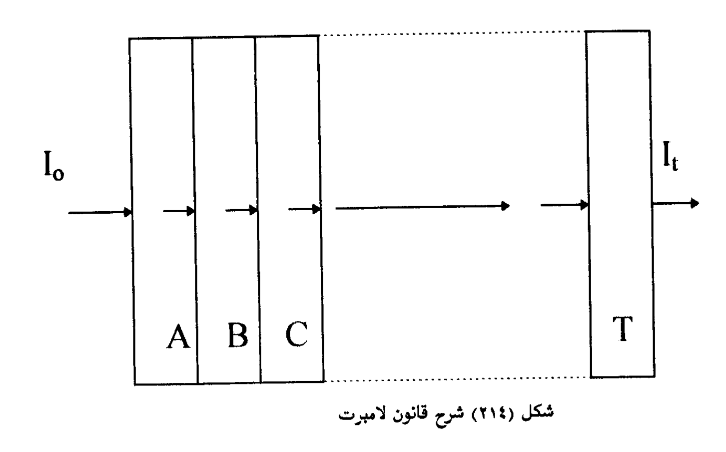
$$I_a = I_o - I_t \qquad (٢)$$

ونلاحظ ان هذه المعادلة رقم (٢) تحتوى على ثلاثة مجاهيل يمكن بسهولة قياس سجهولين منهما بقياس كل من الضوء الأصلى الساقط على المادة المجهولة (I_o) والضوء النافذ منها (I_t) ، وقد صممت الأجهزة اللونية أو غيرها من الأجهزة التى تعتمد على أساليب ضوئية بحيث يمكن تطبيق هذه المعادلة فيها .

٣١٨ - قانون لامبرت

اثبت (لامبرت سنة ١٧٦٠) : انـه **" إذا مر ضوء خلال وسط فان الجزء الممتص منه فى هذا الوسط يتناسب طرد يا مع سمك هذا الوسط "**

والان لنبحث عن الصيغة الرياضية لهذا القانون ، لو فرضنا وسطا قسمناه الى عدة طبقات متساوية السمك كل منها تساوى وحدة الاطوال كما فى شكل (٢١٤) فلو



شكل (٢١٤) شرح قانون لامبرت

اسقطنا شعاعا ضوئيا شدته (I_o) عليه من ناحية الطبقة الاولى (A) وكان هذا الوسط يمتص $\frac{1}{4}$ شدة الضوء و ينفذ $\frac{3}{4}$ شدته ، يكون الشعاع الخارج من هذه الطبقة

$$I_t = I_o \cdot \frac{3}{4}$$

و يعتبر هذا الشعاع الخارج من الطبقة (A) ساقطا على الطبقة التالية (B) ويخرج منها شدته = $I_t = (I_o \cdot \frac{3}{4}) \frac{3}{4}$

وهكذا يخرج من الطبقة (C) شدته = $I_o = (\frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4} \cdot \frac{3}{4})$ وهكذا

و يمكن تحويل الكسر الاعتيادى أى كان مقداره مادام اقل من الواحد الصحيح الى كسر بسطه واحد صحيح فيكون الكسر $\frac{3}{4}$ يساوى $1/1.33$. و يكون الشعاع النافذ من الطبق (A) يساوى $I_o \times 1/1.33$

و النافذ من الطبقة (B) يساوى $I_o \times 1/1.33 \times 1/1.33$

و النافذ من الطبقة (C) يساوى $I_o \times 1/1.33 \times 1/1.33 \times 1/1.33$

و لو فرضنا ان هذا الكسر فى وسط ما هو $1/k$

$$\therefore I_{tA} = I_o \cdot 1/k$$

$$I_{tB} = I_o \cdot 1/k \cdot 1/k$$

$$I_{tC} = I_o \cdot 1/k \cdot 1/k \cdot 1/k$$

$\therefore$ الشعاع النافذ من الطبقة T الاخيرة

$$I_{tT} = I_o \cdot 1/k \cdot 1/k \cdot 1/k$$ الى T من المرات ...

$$= I_o \cdot (1/k)^T = I_o \cdot \frac{1}{k^T} = I_o \cdot k^{-T}$$

وحيث ان الشعاع I_{tT} النافذ من الطبقة التى ترتيبها T هو الشعاع النافذ من الوسط كله I_t

$$\therefore\ I_t = I_o . k^{-T}$$

ولما كان K ثابت فيمكن اخضاعه رياضيا الى القاعدة اللوغاريتمية فيصبح مساويا 10^K حيث K يختلف فى قيمته عن k . وبذلك يمكن وضع قانون لامبرت فى صيغته النهائية

$$I_t = I_o . 10^{-KT} \quad \text{.......} \quad (1)$$

٣١٩ - قانون بير

واثبت بير Beer سنة ١٨٥٢" **انه اذا مر ضوء خلال محلول يحتوى على مادة ما فان الجزء الممتص منه يتناسب طرديا مع تركيز هذه المادة فى المحلول"** .

ويمكن معالجة هذا القانون رياضيا كما عالجنا قانون لا مبرت ليصاغ على النحو التالى

$$I_t = I_o . 10^{-HC} \quad \text{.......} \quad (2)$$

حيث H معامل ثابت مع التركيز ، C تركيز المحلول

ومن معادلتى لامبرت وبير يمكن الوصول الى المعادلة التالية

$$I_t = I_o . 10^{-H.K.J.C.T}$$

حيث (H) ثابت لمعادلة التركيز ، (K) ثابت لمعادلة السمك ، (J) ثابت لدمج الثابتين (K) , (H) فى المعادلتين ، و توضع هذه الثوابت الثلاث فى ثابت واحد هو (ϵ) و تصبح المعادلة

$$I_t = I_o . 10^{-\epsilon CT}$$

$$\therefore\ I_t / I_o = 10^{-\epsilon CT}$$

ويأخذ لوغاريتم طرفى المعادلة $\therefore$ $\log I_t / I_o = -\epsilon CT$

وللتخلص من الاشارة السالبة توضع المعادلة على الصورة

$$\log I_o / I_t = \epsilon CT \quad \text{.........} \quad (3)$$

وقيمة الحد I_o / I_t صفة هامة جدا للمحلول وتسمى الكثافة الضوئية لـه ويرمـز لهـا بالرمز (D) $\therefore$

$$D = \log I_o / I_t = \epsilon CT \quad \text{.........} \quad (4)$$

حيث : I_o شدة الضوء الساقط على المحلول

I_t شدة الضوء النافذ من المحلول

C تركيز المحلول بالمول

T سمك الوسط بالسنتيمتر

ϵ ثابت يطلق علية (معامل الخمود الجزيئى)

ويسمى هذا القانون قانون (لامبرت – بير)

والمقدار ($\log. I_o/I_t$) يظهر كقراء مباشرة باستخدام أجـهزة القيـاس الضوئـى ولذلك يسمى **الكثافة الضوئية** ويرمز له بالرمز (D)

وبذلك تؤول معادلة (لامبرت – بير) الى $D = \epsilon CT$

ويستنتج من هذه المعادلة ان الكثافة الضوئية للمحلول تتناسب طرديـا مـع كل من تركيز المادة و سمك طبقة المحلول(وهذا ما نص علية كـل مـن قـانون لامـبرت وبير) وبعبارة أخرى فان الكثافة الضوئية لمحلول مادة مـا تـزداد كلمـا ازدادت كميـة هذه المادة فيه بشرط ان يكون سمك طبقة المحلول واحدا وان تتساوى الشـروط الأخـرى

أو بالعكس . فان الكثافة الضوئية للمحلول تتعلق بسمك طبقته عندما تتساوى تركيزات المادة فيهما .

ومن هنا يمكن استخلاص النتيجة التالية :

إذا اختلف تركيز محلولين لمادة واحدة فان شدة الإضاءة فى هذيـن المحلولـين تتساوى عندما يتناسب سمك المحلول فيهما تناسبا عكسيا مع تركيزهما .

ومن هذه النتيجة أمكن تصميم العديد من الأجهزة الضوئيـة للقيـاس وعنـد التعبـير عـن التركيز (C) بالمول وسمك الوسط بالسم والتعويض عـن قيمتـهما فـى المعادلـة (4) تكون الكثافة الضوئية لمحلول تركيزه واحد مول وسمكة واحـد سـنتيمتر وهـو (Є) ويسمى معامل الخمود الجزيئى Molar extinction coefficient ويعـرف بأنه ***"الكثافة الضوئية لمحلول من مادة ما تركـيزه واحـد مـول وسمـك طبقتـه واحـد سنتيمتر عند درجة حرارة معينة"*** ويتوقف مقدار معامل الخمود الجزيئى على عوامل مختلفة هى :

(١) نوع المادة

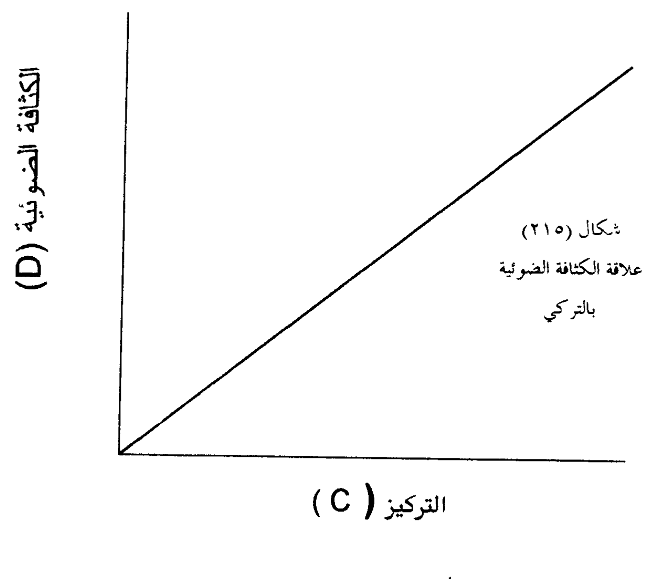
(٢) الطول الموجى للضوء المقاس عنده

(٣) درجة الحرارة للمحلول

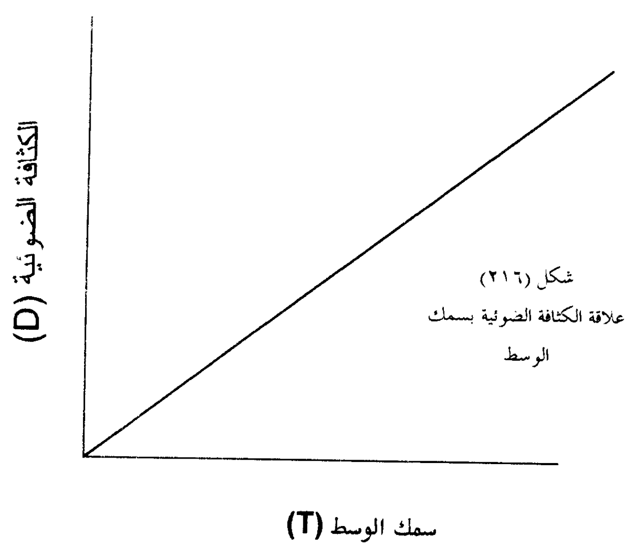
(٤) شكل العلاقة الرياضية لارتباط كل من التركيز والسمك مع امتصاص الضوء

ويمكن تمثيل معادلة (لامبرت - بير) بيانيا كما فى شكل٢١٥ ، ٢١٦ وهى

تأخذ خطـا مسـتقيمـا و تمر بنقطـة الأصل



شكال (٢١٥)
علاقة الكثافة الضوئية
بالتركي



شكل (٢١٦)
علاقة الكثافة الضوئية بسمك
الوسط

ملاحظة هامة

وجد من التجارب العلمية ان قانون (لا مبرت - بير) ومنحناه لا يأخذ خطا مستقيما إلا فى المحاليل المخففة جدا فقط ، وان هذه المعادلة بهذا الشكل الرياضى لا تأخذ الخط المستقيم فى المحاليل الأكثر تركيزا .

طرق تقدير معامل الخمود الجزيئى

٣٢٠ - أولا : تقدير معامل الخمود الجزيئى عمليا

فى معادلة لامبرت - بير

لو عوضنا عن (C)ب ١ مول وعن (T)ب ١ سم توؤل المعادلة الى

$$D = \epsilon \times ١ \times ١ = \epsilon$$

وعلى ذلك يمكن تعريف معامل الخمود الجزيئى (ϵ) بأنه

" الكثافة الضوئية لمحلول تركيزه ١ مول وسمك نفاذ الضوء فيه ١ سم "

ويمكن تقدير معامل الخمود الجزيئى بتحضير محلول من المادة التى يراد تقدير معامل الخمود الجزيئى لها تركيزه ١ مول ثم وضعة فى وعاء الجهاز الذى سمكة ١ سم ، وقياس الكثافة الضوئية له فيكون مقدارها هو معامل الخمود الجزيئى .

ولكن نظرا لان معادلة (لامبرت - بير) لا تكون صحيحة إلا فى التركيزات المخففة جدا . لذلك فان محلول تركيزه ١ مول يعد تركيزا عاليا . لذلك يمكن استبدال المحلول المولر بآخر تركيزه ٠.٠٠١ أو ٠.٠٠٠١ مول أو اقل . وكذلك قد تكون اوعية العينات الكيوفيت ذات اتساع أقل او اكثر من ١ سم لذلك يمكن قياسها كما هى و يعوض عن قيمتها فى المعادلة

٣٢١ - مثال

محلول من مادة ما تركيزه ٠,٠١ مول وسمك وعاء العينة ٠.٨ سم . وعند قياس كثافته الضوئية فى جهاز قياس ضوئى كانت ٥,٤ احسب معامل الخمود الجزيئى لهذه المادة .

الحل

$$D = \epsilon . C . T$$

$$٥.٤ = \epsilon \times ٠.٨ \times ٠,٠١$$

$$\epsilon = \frac{٥,٤}{٠.٠١ \times ٠,٨} = ٦٧٥$$

٣٢٢ - تجربة عملية

احسب معامل الخمود الجزيئى على جهاز Photometer لبيكرومات البوتاسيوم عند الطول الموجى ٤٤٠ نانومتر .

خطوات العمل

١-نحسب المول من بيكرومات البوتاسيوم كما يلى :

$$K_2Cr_2O_7$$

(١٦ × ٧) + (٥٢،٠٢×٢) + (٣٩،١×٢) =

=٧٨،٢ +١٠٤،٠٤ + ١١٢،٠ = ٢٩٤،٢٤ جم

٢- نحضر محلول ٠،٠١ مول وذلك بوزن ٢،٩٤٢٤ جم من بيكرومات البوتاسيوم درجة نقاوتها G.R و ذلك فى زجاجة ساعة معلومة الوزن و تنقل كميا الى دورق معيارى نظيف سعة ١ لتر ، يرج الدورق جيدا بكمية قياسية من الماء المقطر حتى تمام الذوبان ثم يكمل الدورق للعلامة .

٣- يقاس البعد الداخلى لوعاء العينة (الكيوفيت) باستخدام مسطرة مدرجة دقيقة أو بوكوليز.

٤- يملأ وعاء العينة بالماء المقطر و يوضع بالجهاز بعد تشغيله لمدة ١٥ دقيقة لتسخينه وذلك لضبطه على صفر التدريج .

٥ - يملأ وعاء العينة بمحلول البيكرومات و يفرغ عدة مرات ثم يملأ و تجفف حوافه من الخارج من آثار السائل ان وجد و توضع فى الجهاز و تقاس الكثافة الضوئية .

النتائج

تدون النتائج كما يلى :

سمك وعاء العينة = سم (وليكن T)

قراءة الجهاز = (ولتكن D)

تركيز المحلول = ٠،٠١ مول

∴ معامل الخمود الجزيئى = $\frac{D}{٠,٠١ \times T}$

ثانيا : تقدير معامل الخمود الجزيئى فى التقديرات العملية

٣٢٣ - برسم منحنى القياس مباشرة

تستخدم المحاليل القياسية المتدرجة المعلومة التركيز لتلافى تقدير معامل الخمود الجزيئى عمليا لصعوبة تقديره فى معظم المحاليل و تجرى هذه الطريقة كما يلى:

اولا: حضر خمس محاليل متدرجة التركيز من برمنجنات البوتاسيوم بالطريقة السابق شرحها فى بند (٢٩٣) .

١- اوزن ٢٠٠ ملجم من برمنجات البوتاسيوم فى زجاجة ساعة نظيفة جافة معلومة الوزن ثم انقلها نقلا كميا بالماء المقطر الى دورق معيارى ١ لتر نظيف ورج حتى تمام الذوبان ثم أكمل للعلامة .

٢- جهز ٥ دوارق معيارية سعة ١٠٠ مل نظيفة بالغطاء وأنقل فى الأول ٥ مل من المحلول السابق تحضيره وفى الثانى ١٠ مل والثالث ١٥ مل والرابع ٢٠ مل والخامس ٢٥ مل . ثم أكمل كل منهما للعلامة مع الرج.

ثانيا : جهز جهاز Photometer للعمل كما فى المثال السابق واستعمل الطول الموجى ٥٧٠ نانومتر واضبط مؤشره على صفر التدريج بواسطة الماء المقطر.

ثالثا : أملأ وعاء العينة بالمحلول القياسى الأول وسجل قراءته وأعد العمل مع كل محلول ودون تسجيلاتك فى جدول كآلاتى :

رقم المحلول	١	٢	٣	٤	٥
التركيز(ملجم/ لتر)	١٠	٢٠	٣٠	٤٠	٥٠
الكثافة الضوئية					

رابعا : ارسم المنحنى القياسى بعد توقيع القراءات السابقة على الورق البيانى العادى حيث اجعل المحور السينى للتركيز معبرا عنه بالميللجرام/لتر والمحور الصادى للكثافة الضوئية. ولاحظ أن النقط تقع على خط مستقيم يمر بنقطة الاصل .

خامسا : احسب تركيز عدة عينات مجهولة بأخذ القراءة لها ثم توقيعها على المنحنى وحساب تركيزها .

٣٢٤ - بالتخلص من معامل الخمود الجزيئى رياضيا

ويتم ذلك بمقارنة عينتان او عينة و محلول قياسى

.٣٢٥- مثال

احسب تركيز العينة المجهولة المعطاة لك بمقارنتها بالمحلول القياسى المتدرج رقم (٢) السابق تحضيره فى المثال السابق :

خطوات العمل :

بعد ضبط الجهاز تؤخذ علية قراءة للمحلول القياسي المعلوم التركيز ولتكن (D_s) ويحسب تركيزه وليكن (C_s)ثم تؤخذ قراءة الجهاز للمحلول المجهول ولتكن (D_u) وتسجل كآلاتى :

= (D_s)

= (C_s)

= (D_u)

وتحسب النتيجة رياضيا كالاتى :

∵الكثافة الضوئية المقاسة للعينة القياسية (Ds) = $\epsilon \times Cs \times T$ (١)

وأيضا الكثافة الضوئية المقاسة للعينة المجهولة (Du) = $\epsilon \times Cu \times T$ (٢)

وبقسمة المعادلة (١) على (٢)

$$\therefore \frac{C_s \, . \, T \, . \, \epsilon}{C_u \, . \, T \, . \, \epsilon} = \frac{D_s}{D_u}$$

وحيث أن (ϵ) لنفس المادة ، (T) سمك لنفس الوعاء

فيمكن اختصارهما فى كل من البسط والمقام ، فتؤول المعادلة (٣) الى تناسب بسيط كالاتى

$$\frac{C_s}{C_u} = \frac{D_s}{D_u}$$

∴ تركيز العينة المجهولة(Cu) = $\frac{Cs \, . \, Du}{Ds}$

الموضوع الثالث

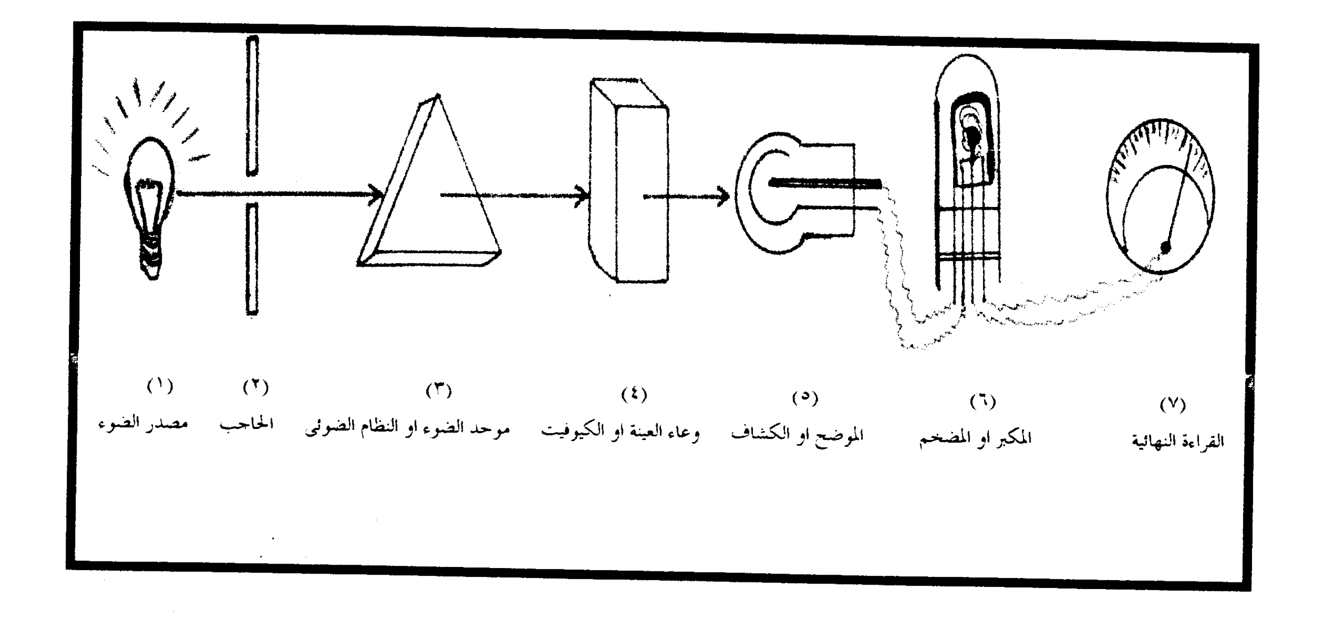
الأجزاء الرئيسية للأجهزة الضوئية

٣٢٦ - مقدمة

فى الشكل التخطيطى (٢١٧) يمكن أجمال الأجزاء الرئيسية لجميع الأجهزة التى تعمل بأسس القياسات الضوئية وهى كآلاتى :

(١) مصدر الضوء	Source of light
(٢) الحاجب	Diaphragms
(٣) موحد الطول الموجى (أو النظام الضوئى)	Optical system
(٤) وعاء العينة (الكيوفيت Cuvette)	Cell of sample
(٥) الموضح (الكشاف)	Detector
(٦) المكبر (المضخم)	Amplifier
(٧) القراءة النهائية	Read out

وسوف نتحدث عن كل منها بالتفصيل مع توضيح الاختلاف فيما بينها فى أساليب القياس الضوئية المختلفة .

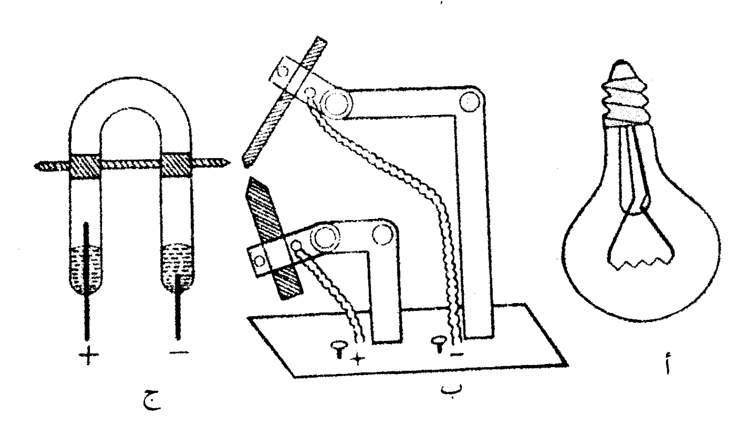


شكل (٣١٧) الاجزاء الرئيسية فى اجهزة القياس الضوئية

٣٢٧ - المصدر الضوئى SOURCE OF LIGHT

مصدر الضوء فى اجهزة القياسات الضوئية اللونية Colorimeter يختلف عن مصدر الضوء فى اساليب القياسات الضوئية الاخرى ، حيث ان الاول يعمل فى منطقة الضوء المنظور ، ومن ذلك فانه مصمم لقياس الضوء ذى الطول الموجى من ٤٠٠ الى ٧٦٠ نانومتر ، ويكون مصدر الضوء فيه ضوء عادى يرى بالعين Visisble سواء كان لونه ابيض أو اصفر أو غير ذلك . ومن اكثر المصادر الضوئية المستخدمة لاعطاء هذا الضوء المنظور مصابيح التنجستين Tungestun lamp وتعطى لونا ابيضا . ومصابيح الصوديوم Sodium lamp وتعطى لونا اصفراً وقد تستخدم مصابيح توهج عادية لاداء هذا الغرض (شكل٢١٨ أ)

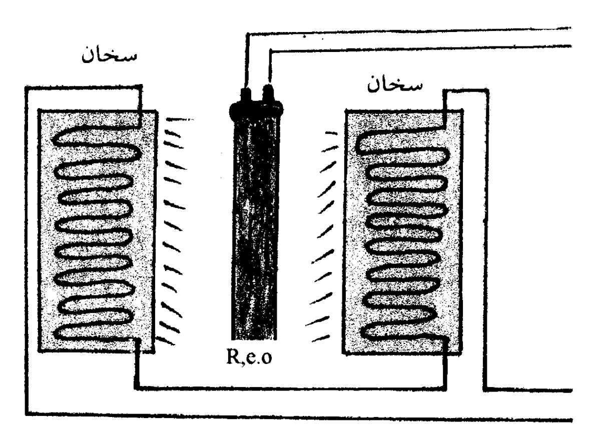
اما فى القياسات الضوئية الطيفية Spectrophotomers فتستخدم مصابيح التنجستين أو مصابيح الايدروجين وهما يعطيان اشعة فوق بنفسيجية Ultra - violet وهى موجات قصيرة تميل الى الزرقة الخفيفة عند النظر اليها بالعين المجردة.



شكل (٢١٨) انواع مختلفة من المصادر الضوئية

وقد تستخدم مصابيح اخرى فى اجهزة اخرى ففى بعض القياسات الاستقطابية قد تستخدم مصابيح الزئبق او الكربون(شكل٢١٨ ب ، ج) ، كما انه قد تستخدم مصادر ضوئية لاشعة موحدة الطول الموجى والجدول (١٢) يبين بعض انواع المصادر الضوئية والقياسات التى تستخدم معها .

ويطلق على المصادر الضوئية فى اجهزة قياس الطيف فى منطقة الاشعة تحت الحمراء IR- Spectrophotometers اسم Rare elements oxides ويختصر اسمها عادة الى R,e.o وهى المادة التى تضع منها المصادر الضوئية (شكل٢١٩) ويلزم لتسخينها الى الدرجة المناسبة رفع درجة حرارتها الى درجة عالية تختلف باختلاف انواعها وقد يستخدم لذلك سخان منفصل مع دائرتها الكهربية .



شكل (٢١٩) رسم تخطيطى لمصدر الضوء فى اجهزة القياس فى منطقة تحت الحمراء R,e.o

جدول (١٢)

بعض المصادر الضوئية الشائعة فى القياسات الضوئية والنظم أو الأجهزة التى تستخدم فيها .

المصدر الضـــــوئى	القياسات أو الأجهزة التى تستخدمها
مصابيح وهاجة عادية	بعض أجهزة الفلورة
	أجهزة القياسات اللون
مصابيح الايدروجين	أجهزة قياس الطيف
مصابيح التنجستين	أجهزة قياس الطيف
مصابيح الزئبق	بعض أجهزة قياس الاستقطاب
	بعض أجهزة قياس الفلورة
مصابيح الوهج الصوديومى	بعض أجهزة قياس الاستقطاب
	بعض اجهزة قياس الانكسار
ضوء الشمس	بعض اجهزة قياس الانكسار
اشعة الكاثود	بعض قياسات الفلورة
اشعة اكس	قياسات طيف اشعة اكس
R, e, o	أجهزة القياسات الطيفية فى منطقة تحت الحمراء
Flame	اجهزة القياسات الطيفية اللهبية
H. C. T	جهاز الامتصاص الذرى

وهناك نوعان شائعان من هذه المصادر الضوئية فى هذا المجال هما :

(١) Glubar ويعنى القضيب الذهبى المتوهج ، وهو من اكسيد الزئبق والسيلكون ، وتعطى حرارة ١٢٠٠ مْ

(٢) Nernest Glubar وهو من سيلكات الكادميوم ، ويعطى حرارة ٣٠٠مْ وتصل اضائتها الى ١٠٠٠ وات وتستعمل معها تهوية بواسطة دوران المرآة النصفية .

٣٢٨ - شروط المصدر الضوئى

(١) ان يكون الضوء الناتج منه كاف وقوى حتى يصل الى الموضح

(٢) الا ينتج عنه قراءة وهو منفردا فى منطقة عمل الجهاز

(٣)ان يكون عمر المصباح طويلا حتى لا يفسد بسرعة .

٣٢٩ - قياس عمر المصادر الضوئية

من المهم جدا معرفة عمر المصدر الضوئى وذلك ليس فقط لعمل الاحتياط اللازم للمحافظة عليه ، وتغيره عند الضرورة ، وانما ايضا - بل واهم من ذلك - لان القياسات التىتؤخذ منه بعد انتهاء عمره تكون خاطئة ، مع ان المصدر الضوئى يكون ما زال يعطى ضوءا مقاسا ولكنه يكون غير مساوى لحسابات الجهاز كما حسبت مع اضائته الطبيعية الاصلية ويجب ملاحظة اعمار اللمبات على اغلفتها أو على جسم اللمبة ذاته وعموما تقاس اعمار المصادر الضوئية بطريقتين هى :

مدة التشغيل بالساعة ، عدد مرات التشغيل بالعدد

٣٣٠ - مدة التشغيل

هناك انواع من المصادر تتأثر بطول فترة التشغيل وعلى ذلك يحدد عمرها بزمن التشغيل . بينما لا تتأثر كثيرا بعدد مرات التشغيل ، وفى مثل هذه الحالة يراعى اشعال اللمبة لمدة لحظة اخذ القراءة فقط وقد يهيأ الجهاز بحيث يكون مفتاح الاشعال الخاص بالمصدر الضوئى يرتد تلقائيا بمجرد رفع الاصبع من عليه .

٣٣١ - عدد مرات التشغيل

وهذا النوع يتأثر بفتح وقفل دائرة المصدر الضوئى الكهربية ، وبالتالى فان المصدر من هذا النوع يتلف بعد عدد معين من مرات التشغيل وفى مثل هذه الحالة يفضل تجهيز عدد كبير من العينات لتحليلها فى مرة تشغيل واحدة ومثل هذه الاجهزة تكون مكلفة جدا فى حالة تشغيلها لعينة واحدة أو عدد قليل من العينات .

٣٣٢ - احتياطات الامان للمصادر الضوئية

نظرا لاحتمال الخطأ بسبب السهو أو التلف فقد يعطى الجهاز قياسا بينما مصدرة الضوئى غير سليم لذلك وضعت فى الاجهزة المتقدمة والتى يكون قياسها حساسا حساسية خاصة اجهزة للامان ومهمتها ان تفصل التيار عن الجهاز وتوقف نتيجة التحليل بمجرد انتهاء عمر اللمبة او تغير شدة تيارها ولا يعود الجهاز للعمل الا بعد تغير المصدر الضوئى التالف .

٣٣٣ - فترة التسخين للمصادر الضوئية

نظرا لان شدة اضاءة المصدر الضوئى هى اهم مدخل فى حسابات الجهاز ويجب ان تكون ثابتة طوال وقت التشغيل ، ولما كانت الحسابات تكون منسوبة الى محلول

قياسى تم قياسه على نفس الجهاز فى زمن مختلف ولو بضع دقائق عن زمن قياس المحلول المجهول فان أى تغيير فى شدة المصدر الضوئى يعطى نتائج خاطئة .

والكثير من المصادر الضوئية يتم فيها توهج مادة الاضاءة نتيجة مرور التيار الكهربى الرئيسى فيها ، ومن المعروف ان الدقائق الاولى من توصيل التيار الكهربى للمصدر الضوئى لا يكون فيها التوهج قد تم على أشده حيث تكون درجة حرارة الفتيل أو المادة المضاءة فيه لم تصل بعد الى الدرجة القصوى وبالتالى فان شدة الأضاءة من المصدر الضوئى تزادد مع الوقت بالنسبة للفترة الاولى من التشغيل .

وتختلف هذه الفترة التى تمضى من وقت تشغيل المصدر الضوئى وحتى ثبات شدة اضائته باختلاف المصادر الضوئية ، وهذه الفترة الزمنية تعتبر من اهم المواصفات التى يجب ان تكون واضحة فى مواصفات تشغيل كل جهاز .

وفى المصادر الضوئية التى تقاس اعمارها بفترة التشغيل تكون فترة التسخين فترة ضائعة فهى تحسب من عمر المصدر الضوئى ولكن لا يتم بها القياس ولذلك فى مثل هذه الاحوال توصل المصادر الضوئية من هذا النوع فى الدوائر الكهربية للجهاز بطريقة تمكن من عدم فقد هذا الزمن من عمر المصدر الضوئى .

ويتم ذلك بان يكون للمصدر الضوئى مفتاحين للتشغيل احدهما للتسخين والاخر للقياس ، والمفتاح الاول يوصل المصدر الضوئى بتيار ضعيف بحيث يتم تهيئة المصدر الضوئى للوصول الى اقصى تسخين له دون توهجه . وبعد مرور الزمن اللازم المسجل عليه يكون المصدر الضوئى معدا للاستعمال فى القياس دون فقد فى عمره .

وفى أجهزة اخرى توصل دائرة التسخين بجهاز تحكم بحيث يتم توصيل المصدر الضوئى تلقائيا بالدائرة الثانية (التشغيل) بمجرد وصوله الى اقصى توهج بعد عملية

التسخين وبذلك يستغنى عن الملاحظة الزمنية للقائم على امر الجهاز من حيث حساب الزمن الخاص بالتسخين وتشغيل المصدر الضوئى يدويا .

ويعتبر ثبات التيار الكهربى المستخدم فى اشعال المصدر الضوئى ايضا مسئلة هامة ، ولذلك يجب استخدام جهاز مثبت للتيار ذو قدرة تثبيت عالية مع مثل هذه الاجهزة حتى لا تتغير شدة الإضاءة لمجرد تغير شدة التيار الكهربى فى مصدر التيار بالحجرة أو المعمل ، وفى الكثير من الاجهزة المتقدمة قد يتم عمل تثبيت التيار تلقائيا من داخل الجهاز نفسه دون الحاجة لاستخدام مثبت تيار من الخارج .

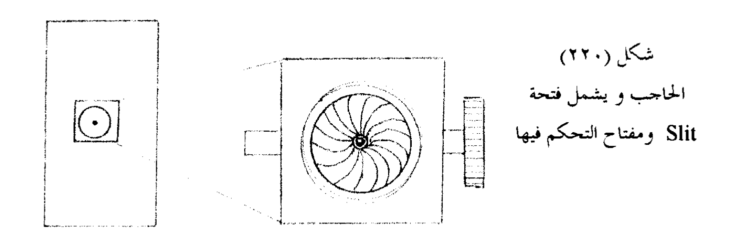
٣٣٤ - الحاجب DIAPHRAGM

وهو مثل الحاجب فى الة التصوير ، ويتحكم فى كمية الضوء النافذ ، وهو عبارة عن دائرة وبها عدة تقسيمات و تتحكم فى اتساع فتحة فى منتصفها تسمى (Slit) ويمكن توسيع هذه الفتحة وتضيقها حسب الحاجة شكل (٢٢٠) .

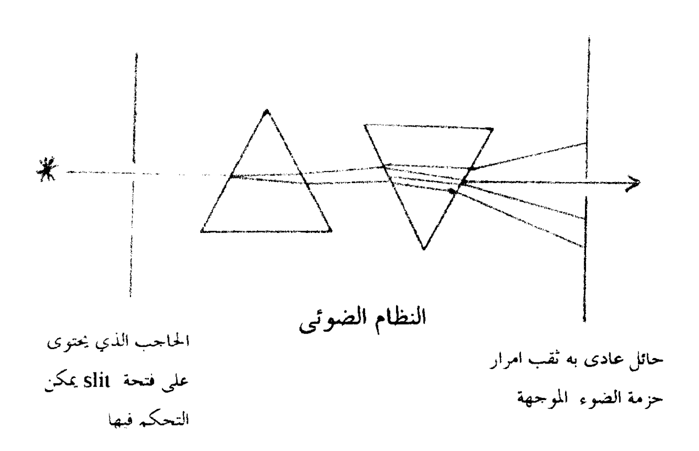
ونظرا لان أجهزة القياسات الضوئية بصفة عامة (فيما عدا أجهزة القياسات اللونية) تحتاج الى Monochromatic light فان حساسية فتحة الحاجب يكون لها دور كبير فى درجة ودقة وحساسية هذه الاجهزة .

وتقاس فتحة الحاجب بالنانومتر فى الأجهزة الطيفية وما يشابهها ولكن قد تقاس بالميكرون أو الميلليمتر فى انواع photometers & colorimeters ، فقد يصل قطرها فى الأجهزة البسيطة منها الى ٥ ميكرون بينما قد يكون متسعا فيصل قطره الى ٧ ميلليمترات ،اما فى الانواع المتقدمة من أجهزة القياسات الضوئية فيصل قطرة الى نانومتر واحد .

ويجب ملاحظة ان الجهاز يحتوى على انواع من الحواجب أو الحوائل المختلفة لتعمل على تنظيم مرور الشعاع الضوئى كما يتضح ذلك من شكل(٢٢١)



شكل (٢٢٠)
الحاجب و يشمل فتحة Slit ومفتاح التحكم فيها



شكل (٢٢١)
انواع الحوائل فى الاجهزة الضوئية

ومثل هذه الانواع تعمل على منع أو السماح للضوء بالمرور فى اتجاه معين وليس لها قيمة ما فى القياس كما ان فتحاتها تكون ثابتة ولا يمكن التحكم فيها . اما حديثنا هنا فهو بخصوص ذلك الحاجب الذى يقع بين المصدر الضوئى و النظام الضوئى وهو الذى يعطى أول حزمة ضوئية ، وهو الذى يمثل الجزء الثانى من أجزاء الجهاز الرئيسية ، ويؤثر مباشرة فى دقة العمل وحساسية الجهاز.

النظام الضوئى OPTICAL SYSTEM

٣٣٥ - مقدمة

ويطلق هذا الاصطلاح عادة على مجموعة من الأجزاء وظيفتها ضبط الشعاع الضوئى واختيار الضوء ذى الطول الموجى المطلوب ، وتعتبر الأجزاء السابق شرحها من ضمن النظام الضوئى . وبمعنى أخر يمكن ان نقول ان هذا الاصطلاح قد يستخدم للدلالة على ثلاثة مسميات فى الأجهزة أو على أى منها ، وهى :

١- Optical system ويطلق على الأجزاء الموحدة للضوء Monochromatic light وقد تكون جزء واحد مثل المرشح أو المنشور وقد تكون عدة أجزاء من مناشير أو مرشحات أو غير ذلك وهذا هو المعنى الذى نقصده هنا كأحد الأجزاء الرئيسية فى مثل هذه الأجهزة .

٢- Optical system قد يطلق على الأجزاء الثلاثة السابق الحديث عنها (أى المصدر الضوئى - الحاجب - موحد الطول الموجى) على أساس ان هذه الأجزاء هى أهم أجزاء تتحكم فى إعطاء الشعاع الضوئى المعلوم الشدة والطول الموجى والإتجاه والتردد والطاقة ...الخ .

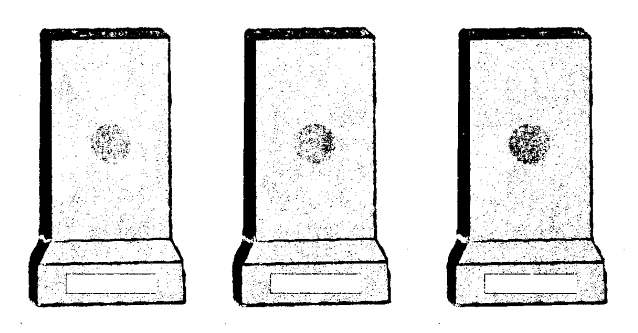
٣- Optical system قد يطلق مقابلا للنظام الكهربى . وهو بهذا يعنى جميع أجزاء الجهاز الرئيسية وغير الرئيسية (أى جميع أجزاء الجهاز التى يمر فيها أو عليها الضوء) والتى تسبق الموضح بمعنى انه يظل العمل منصبا على خصائص الضوء حتى يتم تحويله الى تيار كهربى فى الموضح ويسمى بعد ذلك النظام الذى يسير فيه التيار الكهربى حتى يتم الحصول على القراءة النهائية بالنظام الكهربى (Electric system).

انواع موحدات الطول الموجى فى القياسات الضوئية

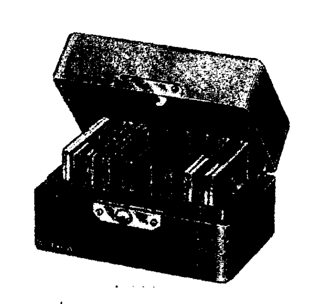
٣٣٦ - المرشح الضوئى Filter

هو عبارة عن شريحة من الزجاج الملون أو الجيلاتين الملون . وعند مرور الضوء خلالها يحدث له ترشيح حسب الاطوال الموجية له . فيسمح بمرور طول موجى معين ولا يسمح بسواه ، بل يمتص الاطوال الموجية الاخرى ، ويوجد مع الجهاز المستخدم فيه هذا الاسلوب مجموعة من المرشحات (شكل ٢٢٢ ، ٢٢٣)

ويستخدم كل منها ليعطى مدى ضيق من الاطوال الموجية ، وعادة يسجل على كل مرشح مدى الاطوال الموجية التى ينفذها ، وتكون الطريقة المثلى لاختيار المرشح المناسب ، هى اختيار المرشح الذى يعطى افضل قراءة مع المحلول المراد قياسه وغالبا ما يكون الطول الموجى للون المراد قياسه يقع فى منتصف المدى المسجل على الفلتر



شكل (٢٢١) انواع من المرشحات الضوئية



شكل (٢٢٢) علبة بها مرشحات

(المرشح) المناسب . ويقتصر عمل هذه المرشحات على أجهزة قليلة وغير متقدمة ومن امثلتها أجهزة القياسات اللونية .لتعمل فى منطقة الطيف المنظور فقط .

وفى حالة عدم معرفة الطول الموجى المناسب لقياس ما ، يقع اختيار المرشح المناسب على القائم بالتحليل ، ويتم ذلك بان يوضع أحد المحاليل القياسية فى الجهاز وتجرب معه المرشحات الخاصة بالجهاز واحد تلو الأخر وتسجل القراءة التى يعطيها الجهاز مع كل منها ، ويعتبر انسب مرشح لهذا اللون المراد قياسه هو المرشح الذى اعطى معه اعلى قراءة ، والجداول (١٣) يوضح الوان المرشحات المناسبة لالوان المحاليل المراد قياسها واطوالها الموجية .

جداول (١٣)

الوان المرشحات واطوالها الموجية وانسب الوان المحاليل المقاسة بها .

لون المرشح	مدى اطوال موجات لونه (نانومتر)	لون المحلول	مدى اطوال موجات لونه (نانومتر)
اصفر مخضر	٥٦٠-٥٧٥	بنفسجي	٤٥٠ -٤٠٠
اصفر	٥٧٥ – ٥٩٠	أزرق	٤٨٠ – ٤٥٠
برتقالي	٥٩٠ – ٦٢٥	اخضر مزرق	٤٩٠ – ٤٨٠
احمر	٦٢٥ – ٧٥٠	أزرق مخضر	٥٠٠ – ٤٩٠
قرنفلي		اخضر	٥٦٠ -٥٠٠
بنفسجي	٤٠٠ - ٤٥٠	اصفر مخضر	٥٧٥ – ٥٦٠
ازرق	٤٥٠ -٤٨٠	اصفر	٥٩٠ -٥٧٥
اخضر مزرق	٤٨٠ -٤٩٠	برتقالي	٦٢٥ – ٥٩٠
ازرق مخضر	٤٩٠ -٥٠٠	احمر	٧٥٠-٦٢٠

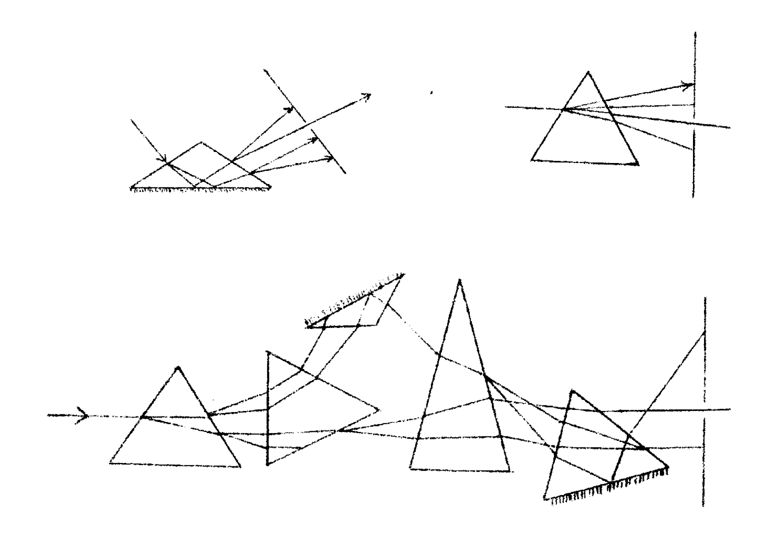
٣٣٧ - المنشور أو مجموعة المناشير

Prism & Prisms group

والغرض من استخدام المنشور هو تحليل الضوء الساقط الى أطوال موجية مختلفة ولكن قد يستخدم المنشور ايضا في أجهزة Spectrophotometers لأغراض أخرى . فهو فوق كونه يحلل الضوء الا انه يوجهه أو يعكسه أو يغير اتجاهه حسب الحاجة.

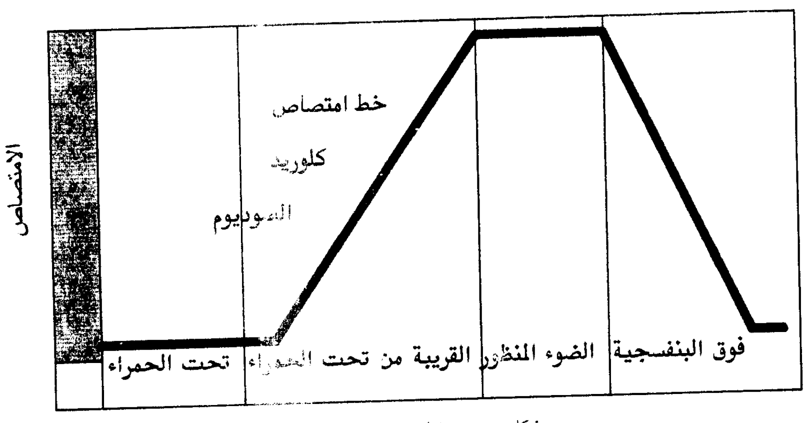
ويختلف الحال بين المنشور او مجموعة المناشير المستخدمة كنظام ضوئي Optical system (كموحد للطول الموجي) أو كجزء هام في كسر الشعاع الضوئي في اجهزة القياس لعامل الانكسار أو المستخدم كموجه للضوء ومقوم أو عاكس له، وفي الحالتين الاولى والثانية يكون من الممكن التحكم في المنشور أو مجموعة المناشير وتغير زواياها ، ولكن في الحالة الثالثة يكون المنشور أو مجموعة المناشير ثابتة وغير قابلة للتحكم .

وفي حالة أجهزة Colorimeters يستعمل منشور من الزجاج ويكون مقطعة نظيفا، اما في حالة قياسات الطيف في منطقة الاشعة فوق البنفسجية فيوجد اكثر من ٧٠٠ نظام للمناشير وغيرها لضبط الضوء ، وتسمى مجموعة المناشير Prisms group وذلك لتؤدى عملها في فصل الاطوال الموجية بطريقة اكثر نقاوة ، ويوضح الشكل (٢٢٤) عمل المنشور المفرد ومجموعة المناشير.



شكل (٢٢٤) المنشور او مجموعة المناشير كنظام ضوئي

وفى حالة أجهزة I R- Spectrophotometers لا يصنع المنشور من الزجاج . وانما يصنع من كلوريد الصوديوم النقى جدا Very pure sodium chloride أو غيره من كلوريدات الاقلاء النقية . وقد اختير هذا النوع من الناشيرلان الزجاج و الكوارتز و السيلكا و معظم المواد المعروفة التى تصنع منها المناشير فى الاجهزة الاخرى ، تعطى اشعاعا بتداخل مع الاطوال الموجية للأشعة تحت الحمراء التى يعمل فيها الجهاز وبالتالى يحدث عندما يعمل الجهاز فى تحليل ان ينطلق الشعاع من المصدر الضوئى لكى يمر على العينة فاذا به يمتص جزء منه فى هذه المناشير وغيرها مما يؤثر على مقدار الجزء المتص فى العينة وبالتالى يعطى نتائج وهمية ومضللة . وأما كلوريد الصوديوم وامثاله من كلوريدات الاقلاء فليس لها أى نشاط طيفى فى هذه المنطقة شكل (٢٢٥).



شكل (٢٢٥) خط امتصاص كلوريد الصوديوم

و فى أجهزة UV - Spectrophotometers فان المنشور يصنع من السيلكا أو الكوارتز ، والجداول (١٤) يجمل المواد التى تصنع منها المناشير والأجزاء المماثلة فى بعض انواع القياسات .

جدول (١٤)

المواد التى تصنع منها المناشير فى بعض القياسات

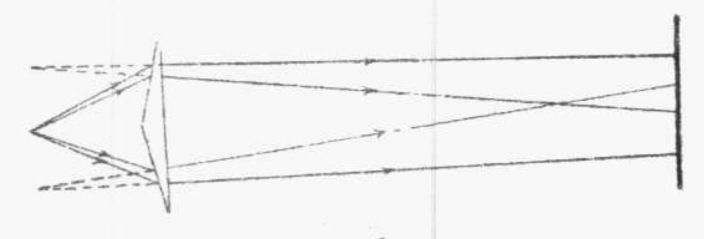
القياسات	منطقة القياسات	المادة التى تصنع منها الاجزاء الضوئية
اللونية	الضوء المنظور	الزجاج
الطيفية	فوق البنفسيجية الضوء المنظور	السيلكا أو الكوارتز
الطيفية	القريبة من تحت الحمراء تحت الحمراء	كلوريد الصوديوم

نظم استخدام محزوزات الحيود
GRATING SYSTEMS

٣٣٨ - مقدمة

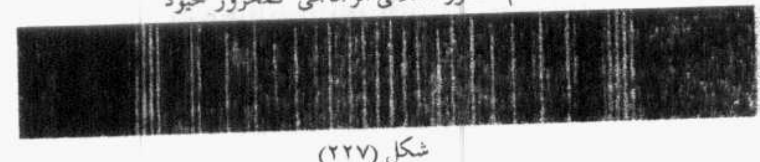
سبق ان تحدثنا فى موضع سابق (بند ٢٩٨ ، ٢٩٩) عن فكرة حيود موجات الضوء وتداخلها ونتذكر معا تجربة (يونج) (بند ٣٠٠) حيث استخدام فيها حائلا أو لوحا رقيقا به ثقبان ضيقان متقاربان للحصول على مناطق شديدة الاضاءة واخرى معتمة وقلنا انه لو امكن عمل ثقوب اقل قطرا واكثر تقاربا ولو امكن مضاعفة عدد الحوائل بحيث يستقبل كل منطقة ضوئة مرة اخرى على ثقوب مثلها للاستفادة من حيودها مرة اخرى يمكن الوصول الى درجة اكبر دقة فى فصل موجات الضوء . وهذا

ما امكن عمله فيما بعد وعرف بمحزوز الحيود و مع ذلك فقد يستخدم المنشور الزجاجى كمحزوز حيود و يعطى قدرة فائقة على فصل الاطوال الموجية شكل(٢٢٦ و ٢٢٧) .



شكل (٢٢٦)

استخدام المنشور الثلاثى الزجاجى كمحزوز حيود



شكل (٢٢٧)

خطوط الضوء التى تظهر مع المنشور الثلاثى الزجاجى كمحزوز حيود

وقد تطورت فكرة محزوزات الحيود تطورا كبيرا بعد ذلك واستخدمت فيها انواع مختلفة من النظم وسوف نعرض لاثنين منها فيما يلى :

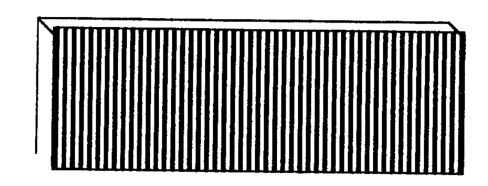
(أ) محزوز الحيود الزجاجى
Glass Grating diffraction

ويوجد منه نوعان

٣٣٩ - محزوز الحيود الزجاجى المنفذ للضوء
Transmission diffraction grating

وهو عبارة عن قطعة مستوية من الزجاج عرضها حوالى ٦ بوصات ومغطاة بطبقة رقيقة من الالومنيوم ، حززت عليها سلسلة من الخطوط المتوازية شكل (٢٢٨) ويبلغ سمك طبقة الالومنيوم جزء من عشرة الاف من البوصة ، كما ان الخطوط متقاربة جدا

من بعضها حتى ان البوصة الواحدة تشتمل على ١٤٤٠٠ خطاً ، فاذا سقط ضوء ذى لون واحد على المحزوز فانه ينفذ خلال المحزوز . وحينما يخرج الضوء من حز على الجانب الاخر للمحزوز فانه يسير مبتعدا عنه (يحيد) فى جميع الاتجاهات وتتقاطع الموجات الخارجة من المحزوز بعضها مع بعض عدة مرات اثناء ابتعادها عن المحزوز شكل (٢٢٩) صانعة بذلك خطا ضوئيا متداخلا بنائيا عند طول موجى محدد و خطا مظلما متداخلا اتلافيا عند الاطوال الموجية الأخرى .



شكل (٢٢٨) محزوز الحيود الزجاجى

شكل (٢٢٩) نظام حيود الضوء فى محزوز الحيود الزجاجى

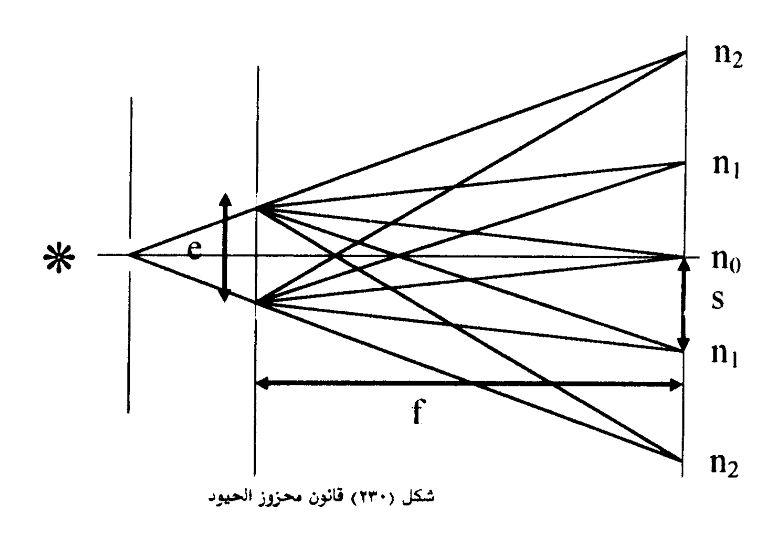
٣٤٠ - محزوز الحيود الزجاجى العاكس للضوء
Reflection diffraction grating

وهو نوع متطور حيث يمكن من انعكاس الضوء بعد حيوده من طبقة واحدة من المحزوز على مرايا دقيقة بحيث يمكن امرارة وتوجيهه الى الاتجاه المطلوب .

٣٤١ - قانون حيود الضوء بواسطة المحزوز

سبق ان قلنا ان كفاءة المحزوز فى فصل حزم الضوء تتوقف على عدد الثقوب فى السنتيمتر الواحد أى المسافة بين مركزى ثقبين متتالين وتسمى هذه المسافة بعنصر المحزوز ويرمز لها بالرمز (e) وكلما قلت هذه المسافة كلما كان المحزوز اكثر دقة فى فصل الحزم و الموجات الضوئية كما ان المسافة بين المحزوز والحائل الذى يتم استقبال الضوء عليه ويرمز لها بالرمز (f) ذات اهمية ايضا فى دقة عمل المحزوز فكلما زادت زادت المسافة بين الهالات الضوئية المفصولة والعكس بالعكس ولكن ايضا كلما زادت هذه المسافة كلما كان الضوء المفصول اقل اضاءة .

ومن شكل (٢٣٠) لو فرضنا للمسافة بين الثقبين (عنصر المحزوز) بالرمز (e) والمسافة بين المحزوز والحائل بالرمز (f) . والمسافة بين مركز الحائل ونقطة سقوط طول موجى معين بالرمز (S)والطول الموجى بالرمز (λ) ورتبة هدبة التداخل



شكل (٢٣٠) قانون محزوز الحيود

بالرمز (n) فانه بناء على قاعدة الحيود والتداخل الموجى يمكن استنتاج العلاقة التالية

$$n . \lambda = \frac{e . s}{f}$$

وعند استخدام محزوز حيود معين فى جهاز معين تكون (e) ، (f) ثابتين ، و ايضا باختيار الرتبة الاولى للقياس لانها اوضحها . أى(n =١) نجد ان المعادلة تصبح فى الشكل التالى :

$$\lambda = Ks$$

حيث (K) مقدار ثابت يساوى (e ÷ f) بالنسبة لمحزوز معين فى جهاز معين ، و يسمى ثابت المحزوز.

ويمكن بعد ذلك حساب المسافة التى يسقط عندها كل طول موجى معين ويمكن تحريك محزوز الحيود نفس المسافة لكى يسقط الطول الموجى التالى له على نفس الموضع ، وهكذا .

٣٤٢ - مثال

ضوء يحاد بواسطة محزوز حيود يحتوى على ٢٠٠ حز فى السنتيمتر ، اذا كان الحائل على بعد ١٠ سم من المحزوز ، اين يسقط الشعاع ذى الطول الموجى ٥٠٠ نانومتر ، فى أول رتبة بعيدا عن مركز الحائل .

الحل

$e = ١٠^{٧} \div (٢ \times ١٠^{٢}) = ٥ \times ١٠^{٤}$ نانومتر

$f = ١٠ \times ١٠^{٧} = ١٠^{٨}$ نانومتر

ثابت المحزوز $(K) = (e \div f) = (٥ \times ١٠^{٤}) \div ١٠^{٨}$

$= ٥ \times ١٠^{-٤}$

المسافة بين نقطة سقوط الشعاع ومركز الحائل

$= (٥ \times ١٠^{٢}) \div (٥ \times ١٠^{-٤}) = ١٠^{٦}$ نانومتر

$= ٠.١$ سم

٣٤٣ - مثال

فى نفس الجهاز السابق اوجد نقطة سقوط الشعاع ذو الطول الموجى ٤٩٠ نانومتر عند الرتبة الاولى .

الحل

حيث ان الجهاز هو نفسه الجهاز السابق

اذن (K) ثابت ويساوى ٥×١٠^{-٤}

المسافة بين نقطة سقوط الشعاع ومركز الحائل

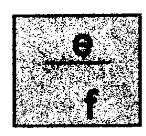
$= (٤,٩ \times ١٠^{٢}) \div (٥ \times ١٠^{-٤}) = ٠,٠٩٨ \times ١٠^{٧}$ نانومتر

$= ٠,٠٩٨$ سم

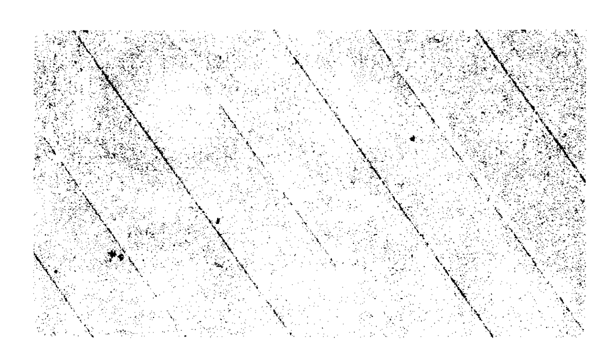
ونلاحظ ان بعد نقطة سقوط الشعاع ذو الطول الموجى ٥٠٠ نانومتر عن نقطة سقوط الشعاع ذى الطول الموجى ٤٩٠ نانومتر هو $٠,١ - ٠,٠٩٨ = ٠,٠٠٢$ سم

اى انه للحصول على شعاع يختلف عن اخر بمقدار ١٠ نانومتر فى الطول الموجى يلزم فقط تحريك محزوز الحيود مسافة ٠،٠٠٢ سم ، وهى مسافة صغيرة جدا قد يحدث خطأ كبير فى تنفيذها .

ونلاحظ انه للحصول على فارق اكبر فى المسافة بين نقطتى السقوط يجب ان يكون ثابت المحزوز صغيرا ، ولما كان هذا الثابت يساوى



فيتم تقليله بزيادة المسافة بين المحزوز والحائل (f). وهذا يتطلب حجم اكبر للجهاز ، كما ان زيادة هذا البعد تؤدى الى ضعف شدة الضوء المستقبل على الحائل وهذا يقلل من دقة القياس ، ولا يكون هناك بد من محاولة انقاص المسافة بين كل ثقبين متجاورين فى المحزوز (e) شكل (٢٣١) .



شكل (٢٣١) شقوق فى محزوز حيود مكبرة بمقدار ٥٠٠٠ مرة و يوجد بهذا المحزوز ٢٥٠٠ حز فى كل بوصة (١٠٠ فى كل ميلليمتر) [عن آدم هيلجر ، لندن ١٩٧٤]

ومع تقدم اساليب تسطير المحزوزات امكن الوصول الى محزوزات تحتوى على ما يقرب من ١٦٠٠٠ خطأ فى السنتيمتر الواحد .

وبزيادة شدة اضاءة مصادرالضوء بحيث يمكن الحصول على شدة مناسبة عند بعد اطول ومع تقدم صناعة الموضوحات (Detectors) يمكن زيادة المسافة بين المحزوز والحائل

٣٤٤ - مثال

أوجد بعد نقطة سقوط كل من شعاعين طولهما الموجى ٩٥ ، ١٠٠ نانومتر على حائل يبعد ١٠٠ سم عن محزوز حيود به ١٦ الف خط فى السنتيمتر الواحد . وذلك عند الرتبة الاولى ، وكذلك المسافة التى يجب ان يتحركها محزوز الحيود لكى نسقط الشعاع الثانى على نفس نقطة سقوط الشعاع الاول .

الحل

e = ($١٠^{٧}$) ÷ ($١٦ × ١٠^{٣}$) = ١٠٠٠٠ ÷ ١٦ = ٦٢٥ نانومتر

f = $١٠٠ × ١٠^{٧}$ = $١٠^{٩}$ نانومتر

اذن K = e ÷ f = ٦٢٥ ÷ $١٠^{٩}$ = $٦,٢٥ × ١٠^{-٧}$

نقطة سقوط الشعاع الأول = ٩٥ ÷ ($٦,٢٥ × ١٠^{-٧}$) = $١٥,٢ × ١٠^{٧}$ نانومتر

= ١٥,٢ سم

نقطة سقوط الشعاع الثانى = ١٠٠ ÷ $٦,٢٥ × ١٠^{٧}$

= $١٦ × ١٠^{٧}$ نانومتر = ١٦ سم

المسافة التى يجب ان يتحركها المحزوز = ١٦ − ١٥,٢ = ٠,٨ سم

٣٤٥ - مثال

احسب فى المثال السابق المسافة التى يجب ان يتحركها المحزوز للحصول على فرق فى الطول الموجى مقداره ١ نانومتر من نقطة معينة على الحائل وحدد بعدها عن مركز الحائل اذا كانت منطقة الطيف تبدا من الطول الموجى ٢٠٠ نانومتر .

الحل

نحدد نقطة السقوط على الحائل عند بداية منطقة القياس عند الطول الموجى ٢٠٠ نانومتر ، حيث يبتعد عن مركز الحائل بمسافة تساوى

= ٢٠٠ ÷ ٦,٢٥ × ١٠$^{-٧}$ = ٣٢ × ١٠ -٧ = ٣٢

نقطة سقوط الشعاع الذي طوله يزيد نانومتر واحد

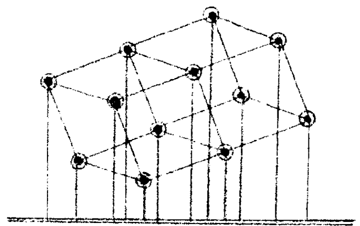
= ٢٠١ ÷ ٦,٢٥ × ١٠$^{-٧}$ = ٣٢,١٦ × ١٠$^{-٧}$ = ٣٢,١٦ سم

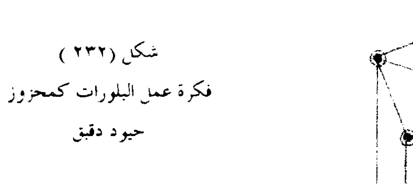
المسافة التى يتحركها المحزوز = ٣٢,١٦ - ٣٢ = ٠,١٦ سم

(ب) محزوز الحيود البلورى

٣٤٦ - مقدمة

نظرا لصعوبة تقليل المسافة بين ثقوب محزوز الحيود الزجاجى عن حد معين ونظرا للحاجة الى فصل اكثر وضوحا ونقاء كان لابد من التغلب على هذه المشكلة ، وقد تمكن العالم (لا و) سنة ١٩١٢من الوصول الى فكرة صائبة وهى ان البللورات يمكن ان تصلح كمحزوزات مناسبة . فالذرات فى البللورات مرتبة على مسافات منتظمة وصغيرة جدا (شكل ٢٣٢) .




شكل (٢٣٢)
فكرة عمل البلورات كمحزوز
حيود دقيق

وقد كانت هنـاك شواهـد وقتئـذ علـى ان المسـافة بـين هـذه الـذرات فـى اغلـب البللورات فى حدود ١٠ $^{-8}$ سم وذلك يمـاثل محـزوز حيـود زجـاجى بـه ١٠٠٠٠٠٠٠٠ (١٠٠ مليون) خط فـى السنتيمتر الواحـد . أى اقـل خمسـة الاف مـرة مـن افضـل محزوز حيود زجاجى امكن الحصول عليه .

ولقد نظن ان محزوز الحيود الزجاجى كان كافيا . ففى المثال (بنـد ٣٤١) الـذى استعرضناه امكن فصل شعاعين يختلفان فى الطول الموجى بمقـدار نانومـتر واحـد علـى مسافة ٠,١٦ سم وهى مسافة كافية جدا . ولكن ربمـا لم نلاحـظ ان هـذا مرجعـه اننـا نحلل طيف ضوئى فى منطقة اطوال موجية كبيرة نسبيا (منطقة الاشعة المنظورة أو فوق البنفسيجية) ولكن لو حاولنا مراجعة مثال (بند ٣٤١) لتفريد شعاعين من طيف منطقة اشعة اكس والتى تكون اطوال موجاتها ما بين ١ نانومتر ، ٠,٠٠١ نانومتر لكـان الامـر جد صعبا .

٣٤٧ - مثال

بنظام الحيود المذكور فى المثـال (بنـد ٢٤٢) احسـب المسـافة بـين نقطتـى سـقوط شعاعين من اشعة اكس احدهما بطول موجى ٠,٠١ نانومتر ، والاخر ٠,٠٢ نانومتر .

الحل

نقطة سقوط الشعاع الاول = ٠,٠١ ÷ ٦,٢٥ × $١٠^{-٧}$ = ٠,٠٠١٦ سم

نقطة سقوط الشعاع الثانى = ٠,٠٢ ÷ ٦,٢٥ × $١٠^{-٧}$ = ٠,٠٠٣٢ سم

المسافة بين النقطتين = ٠,٠٠٣٢ − ٠,٠٠١٦ = ٠,٠٠١٦ سم

ومع ان الفرق بين طول الشعاعين كبيرا بالنسبة للاطوال الموجية فى هذه المنطقة الا ان فصلة على هذه المسافة القصيرة جدا لا يمكن عمليا من الحصول على كل شعاع منهما على حده ، ولكن فى حالة استخدام محزوز الحيود البللورى سوف يتحسن الواضع كثيرا .

٣٤٨ - مثال

احسب المسافة بين الشعاعين السابقين(مثال بند ٣٤٣) من اشعة اكس باستخدام محزوز حيود بللورى البعد بين ذرات بللورية $١٠^{-٨}$ سم و المسافة بينه و بين الحائل ١٠٠ سم .

الحل

e = $١٠^{-٨}$ × $١٠^{٧}$ = $١٠^{-١}$ نانومتر

f = ١٠٠ × $١٠^{٧}$ = $١٠^{٩}$ نانومتر

K = e ÷ f = $١٠^{-١}$ ÷ $١٠^{٩}$ = $١٠^{-١٠}$

نقطة سقوط الشعاع الاول = ٠,٠١ ÷ $١٠^{-١٠}$ = $١٠^{٨}$ نانومتر = ١٠ سم

نقطة سقوط الشعاع الثانى = ٠,٠٢ ÷ $١٠^{-١٠}$ = ٢ × $١٠^{٨}$ نانومتر = ٢٠ سم

المسافة بين الشعاعين = ٢٠ − ١٠ = ١٠ سم

وعاء العينة

CELL OF SAMPLE (cuvitte)

وهو ذلك الوعاء الذي توضع فيه العينة ، وهو على انواع عدة ، ذات اشكال واحجام تناسب مختلف نظم الاجهزة وطرق التحليل ، واسلوب العمل فى كل جهاز وطريقة العمل ، ويمكن تقسيم تلك الانواع الى قسمين رئيسيين هما :

٣٤٩ - اوعية العينات السائلة وشبه السائلة

Liquid & Similiquid sample cells

ويمكن تقسيمها ايضا الى عدة اقسام :

(أ) من حيث المادة المصنوع منها الى :

(١) اوعية السيلكا لمنطقة فوق البنفسجية البعيدة	Far-UV-cilica cells
(٢) اوعية السيلكا لمنطقة فوق البنفسيجية	UV - cilica cells
(٣) اوعية السيلكا لمنطقة القريبة من تحت الحمراء	NIR - cilica cells
(٤) اوعية من الزجاج البيركس	Pyrex cells
(٥) اوعية السيلكا لمنطقة فوق البنفسيجية القريبة	NUV - cilica cells
(٦) اوعية من السوبرزيل	Suprasil cells
(٧) اوعية انفرازيل	Infrasil cells
(٨) اوعية من زجاج ذو خواص ضوئية خاصة	Special optical glass cells
(٩) اوعية من كلوريد الصوديوم النقى	Sodium chloride cells
(١٠) اوعية من مواد اخرى	

(ب) ومن حيث ألوانها الى :

(١) اوعية خضراء (٢) اوعية زرقاء
(٣) اوعية حمراء (٤) اوعية قرنفلية
(٥) اوعية سوداء (٦) اوعية شفافة غير ملونه

(ج) ومن حيث أشكالها الى :

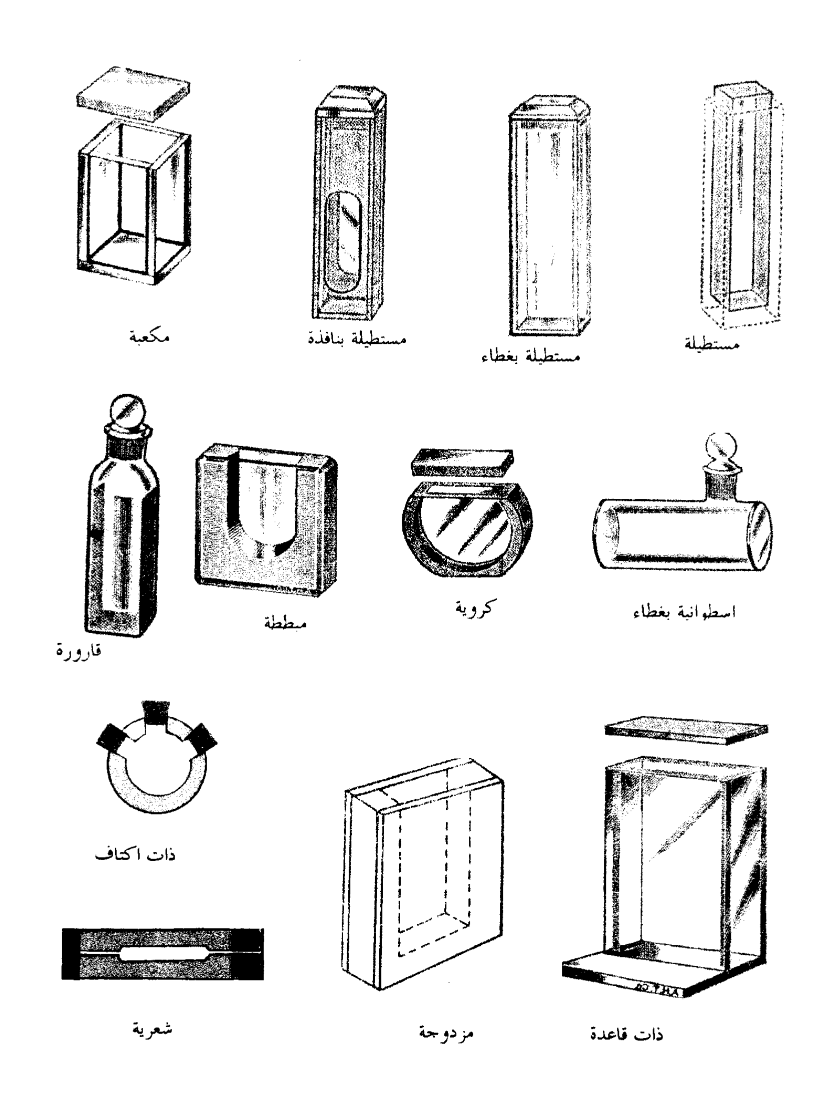
(١) اسطوانه (٢) مستطيلة (٣) مبططة (٤) مكعبة
(٥) كروية (٦) ذات اكتاف (٧) شعرية (٨) ذات اشكال اخرى

(د) ومن حيث أحجامها الى :

(١) عادية ذات احجام ميلليلترية
(٢) دقيقة ذات احجام ميكرولترية

وهذه الانواع (شكل ٢٣٣) تستخدم على نطاق واسع فى اجهزة القياسات الضوئية واللونية والطيفية وفى مناطق القياس المختلفة .

وقد تكون هذه الاوعية شفافة من جميع الجهات او ذات سطحين متقابلين شفافين واخرين مصنفرين ، وذلك حتى يتميز الجانب الذي يمر منه الضوء للمحافظة عليه من الخدش اثناء الغسيل او التجفيف أو اثناء وضعها فى الحامل .



شكل (٢٣٣) انواع مختلفة من اوعية العينات

٣٥٠- اوعية العينات الصلبة Solid sample cells

تستخدم مع أجـــهزة القياس الطيفية فى منطقة الاشــعة تحت الحمـــــــــراء IR - Spectrophotometers وهى عبارة عن قرصين دائريــين مـن كلوريـد الصوديوم الامع ، وتجهز العينة الصلبة على هيئة قـرص شفـاف ، ويتـم ذلـك بطحـن كمية من العينة الصلبة مع كمية مساويه لها من كلوريد الصوديـوم او البوتاسـيوم النقـى جدا ثم وضعها فى مكبس خاص ويسمى Sample press مصنوع من الصلـب الـذى لا يصدا وهو يعطى ضغطا على العينة مقداره ٢٥ طن على كل ١سم ٢ ، ويلاحظ ان تلك الاوعية لا تنظف بالماء لانها تذوب فيه ، وانما تنظف باستعمال رابع كلوريد الكربون .

ويلاحظ ايضا ان الجهاز IR - Spectrophotomers يجـب ان يحفـظ فـى حجرة جافة لا تزيد نسبة الرطوبة بها عن ٤٠٪ باى حال من الاحوال ، وذلـك حتـى لايذوب كلوريد الصوديوم او يتأثر ، حيث يصنع منه الكثـير مـن اجـزاء الجـهاز مثـل المناشير ، والعدسات والاوعية وغيرها.

الموضحات او الكشافات
DETECTORS

وهو ذلك الجزء الذى يعمل على تحويل او ترجمة الاضاءة (الاشعة الضوئية سواء كانت مرئية أو غير مرئية) الى تيار كهربى يمكن قياسه بالطرق المختلفة وتتم هذه الترجمة باحدى الطرق التالية :

(١) الخلايا الضوئية (الكهروضوئية) Photoelectric cells

(٢) الخلايا الحرارية (الكهروحرارية) Thermoelectric cells

اولا : الخلايا الكهروضوئية

٣٥١ - مقدمة

وتستخدم مع الاجهزة التى تعمل فى مناطق الطيف التالية :

المنظور ، فوق البنفسيجية ، القريبة من تحت الحمراء

وعموما الخلية الكهروضوئية هى عبارة عن جزء من دائرة كهربية تعمل فيها اما عمل المفتاح الكهربى واما عمل البطارية وقد سبق ان قلنا انه حينما يسقط الالكترون فى ذرة ما من مستوى طاقة اعلى الى مستوى اقل فانه يبعث الى الخارج بفيتون يحمل طاقة قدرها (كمة Quantum) ويمكن ان تنعكس هذه العملية فحينما يصدم فوتون الكترونا فانه يدفع به من مستوى طاقة ادنى الى مستوى اعلى وعندما تكون الصدمة قوية بدرجة كافية وخاصة فى الذرات الكبيرة التى تحتوى الكترونات فى مستويات الطاقة الخامسة او السادسة فانها تستطيع ان تنتزع الكترونا من الذرة انتزاعا تاما .

ويؤسس عمل الخلية الكهروضوئية على هذه الحقيقة ، والخلية الكهروضوئية انما هى عين كهربية لرؤية الضوء وقياسه .

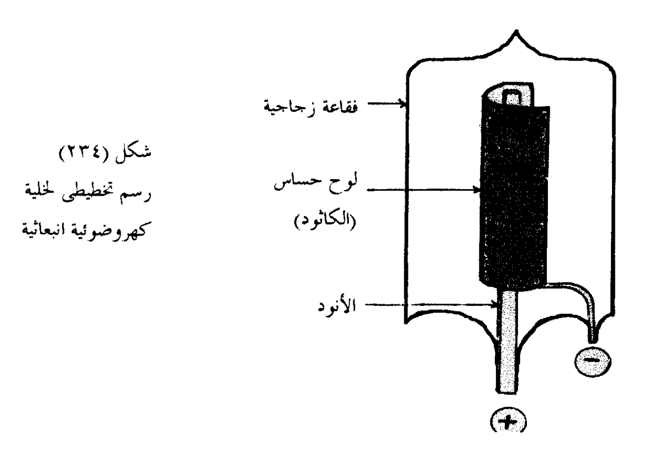
ومن انواع الخلايا الضوئية نتحدث عن ثلاثة انواع هى :

(أ) الخلايا الكهروضوئية الإنبعاثية

٣٥٢ -مقدمة

و هى تعمل كمفتاح كهربى للدائرة و تتكون من نصف اسطوانه معدنية طليت من الداخل بقشرة من احد الفلزات القلوية وثبت قرب محورها قطب مجمع ، وتمتد اسلاك التوصيل خلال قاعدة الغلاف الخارجى والخلية مفرغة من الهواء بدرجة عالية ، (توجد خلايا كهروضوئية غازية تملاء بكمية من غاز) وفى الخلايا التى من هذا

الطراز يتضاعف تيار التأين الغازى ، ويوصل السطح الحساس للضوء بجهد سالب بالنسبة للقطب المجمع ، و بذا يمر التيار فى الدائرة عند سقوط الضوء على الخلية شكل (٢٣٤) .



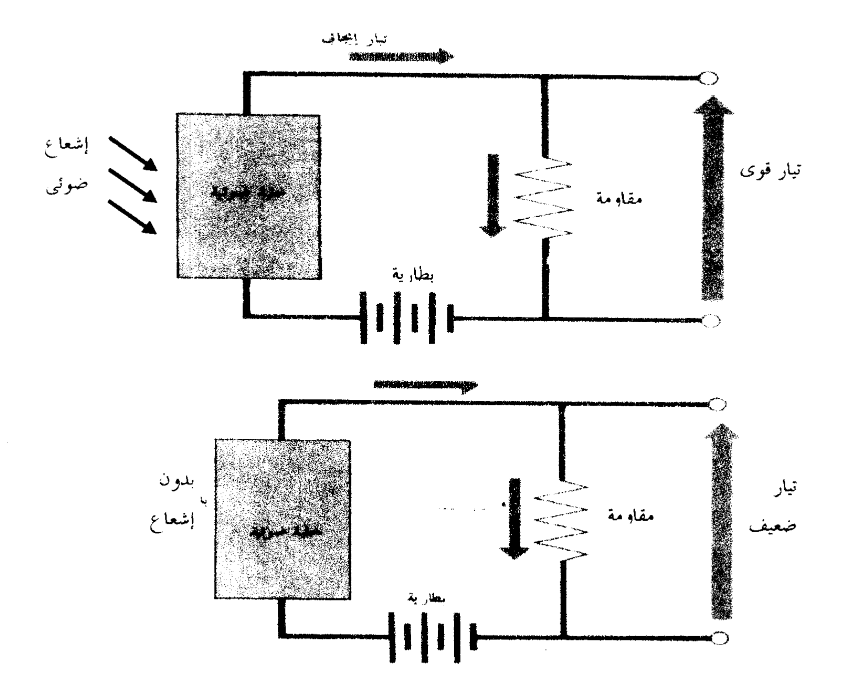
شكل (٢٣٤)
رسم تخطيطى لخلية
كهروضوئية انبعاثية

٣٥٣ - فكرة عملها

اذا عرض هذا المعدن الى الضوء فان الكترونات ذراته تكتسب طاقة حركة من هذا فتحرر من وضعها بالذرة ، وتنطلق فتسقط على العمود المجمع ، وتزيد كمية التيار الكهربى به ، وكلما زادت شدة الضوء كلما زادت اعداد هذه الالكترونات المنطلقة وبالتالى زادت شدة التيار المار فى السلك كما فى الدائرة الكهربية شكل (٢٣٥) .

٣٥٤ - الانبوبة الضوئية

ومن انواع هذا القسم من الخلايا الضوئية نوع يسمى Photoemissive cells وقد تسمى هذه الانواع من الخلايا الكهروضوئية الانبوبة الضوئية Photo-tube او الخلية الضوئية (Photo - cell)وهى فى ابسط صورة تتكون كما



شكل (٢٣٥) دائرة الخلية الكهروضوئية عند تعرضها للإشعاع الضوئى وعدمه

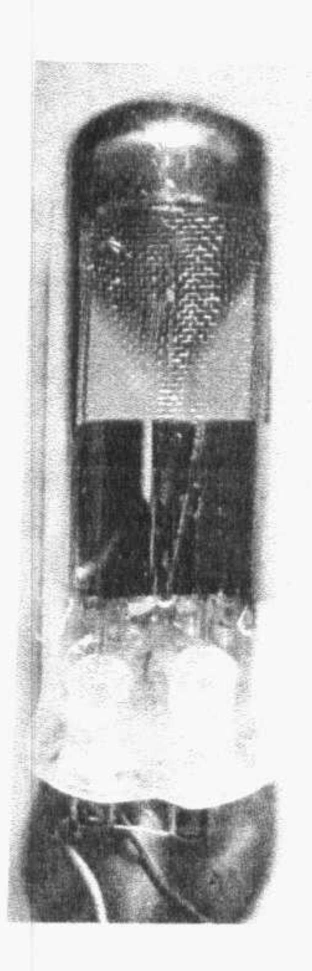
فى الشكل(٢٣٦) من طبقة حساسة رقيقة sensitive layer تصنـع مـن Silver and Potassium oxide casium oxideوتطلى بلون اسـود . فيمـا عـدا منطقـة صغيرة تسمى Tube Windowوهى التى تعرض للاشعاع الضوئى القادم من العينة .

٣٥٥ - الخلية المركبة

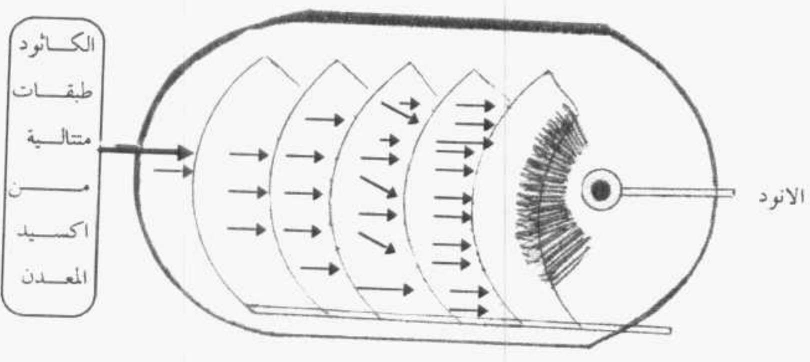
ولزيادة حساسية هذه الخلايا صممت انواع منـــها تسـمى Photomultiplier tube فيها توضع عدة طبقات من اكسيد المعدن الحساسة للضوء . وبذلك تنطلق مـن

هــذه الطبقــات الجديــدة مـــن ٢-٥ الكترونات لكل الكــترون واحــد ينطلــق من الطبقة الاساســية للخليــة ، وفــى بعض الاحيان تضــاعف هــذه الطبقــات بحيث يتم فيــها التكبــير الى ٢٠٠ مــرة لتعطى تياراً كهربيا شدتــه عــدة ميللــى امبيرات ، وفى هذه الحالــة لا تحتــاج الى مضخم (شكل ٢٣٧)





شكل (٢٣٦)
خلية انبعاث ضوئـــى قوتهـا ٢٠ ميكروامبير/لومن و الكاثود الموجود بها يتكون من السيزيوم و الانتيمون



شكل (٢٣٧) خلية كهروضوئية مركبة (متعددة الطبقات)

(ب) الخلايا الكهروضوئية التوصيلية

٣٥٦ - فكرة عملها

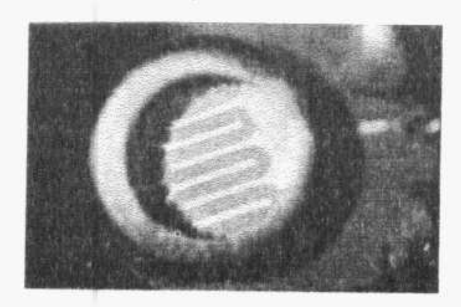
ينتج عن التغيرات فى شدة الاشعاع الضوئى الساقط على بعض المواد حدوث تغيرات مناظرة فى قدرة هذه المواد على التوصيل الكهربائى . و تسمى هذه الظاهرة بالموصلية الضوئية.

و تكتسب المواد قدرتها على التوصيل الكهربائى ، اذا ما توفر لديها عدد من الالكترونات بكل ذرة من المادة ، تكون لها القدرة على التحرك و الانتقال من ذرة الى اخرى مجاورة ، تحت تأثير جهد خارجى يسمى بالقوة الدافعة الكهربية . و عند اصطدام الإشعاع بمادة ذات موصلية ضوئية مثل السيلينيوم ، فان امتصاص طاقة الفوتون يعمل على استثارة عدد من الالكترونات بالقدر الكافى لكى تتمكن من التغلب على قوى الارتباط التى تشدها الى ذراتها لتصبح حرة الحركة فى المجال الكهربائى المتكون ، نتيجة تسليط الجهد الخارجى (المجال الكهربائى هو الفولت لكل وحدة مسافة) .

و عليه فاذا ماوصلت خلية من السيلينيوم ، بدائرة كهربائية تحتوى على بطارية و جهاز لقياس سريان التيار الكهربائى ، فانه يلاحظ زيادة شدة التيار عند اصطدام الاشعاع الضوئى بخلية السيلينيوم ، مما يعنى انخفاض المقاومة الكهربية للخلية ، و تسمى المقاومة الكهربائية للخلية فى حالة عدم وجود أى اشعاع ضوئى بالمقاومة المعتمة ، و من عيوب هذا النوع من الخلايا ، تغير المقاومة المعتمدة لها ، بتغير درجة الحرارة او الرطوبة و درجة و مدى تعرضها سلفاً الضوء .

٣٥٧ - الثنائيات الضوئية

و هناك مواد شبه موصلة اخرى ، لهـا خاصية الموصلية الضوئية ، و منـها كبريتيد الثاليوم و الجرامنيوم و كبريتيد الرصاص و كبريتيد الكادميوم ، و تحل هـذه المواد ، محل السيلينيوم بدرجة كبيرة فـى الاجـهزة الحديثـة ، و تسـمى هـذه المواد احيانـا بالثنائيـات الضوئيـة ، وتستجيب هذه الخلايـا لنطـاق متسـع من الاشعاعات ، وتستخدم فى اجـهزة قيـاس الاشعاعـات الحراريـة ذات درجـات الحـرارة المنخفضـة شكـل (٢٣٨) .



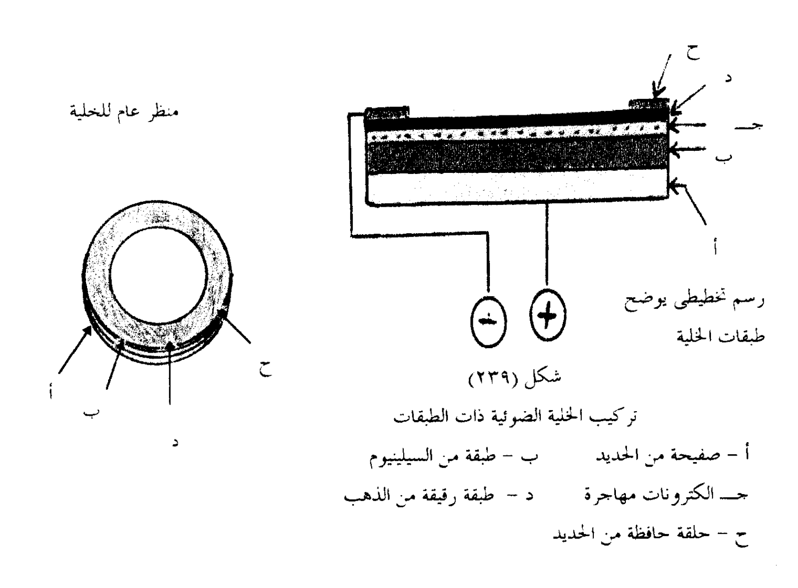
شكل (٢٣٨)
خلية من كبريتيد الكادميوم

(ج) الخلايا الكهروكيميائية

٣٥٨ -فكرة عملها

عندما يصطدم شعاع ضوئى بسطح توصيل بـين مـواد بعينـها ، تنتـج قـوة دافعـة كهربائية ضعيفة ، و تسمى هذه الظاهرة بالتأثير الكهربائى الضوئى ، و تتكون الخلية التى يعتمد عملها على هذه الظاهرة من لوح حديدى مغطى بطبقة رقيقة من السـيلينيوم وعندما يسلط الضوء علـى السـيلينيوم تنتقـل الألكترونـات مـن ذراتـه مـهاجرة الى لـوح الحديد محدثة فرق جهد ضعيف يمكن تكبيره بطرق اخرى ومن امثلتـها - Barrier layer cells وتسمى ايضا Photovoltaic أو Photoronic وهـى تختلـف عـن النوعين السابقين فى انها لا تحتاج الى بطارية .

وهى تتكون كما فى الشكل (٢٣٩) من صفيحة معدنية قاعديــة (أ) تتكـون فـى العادة من الحديد ، وفوقها طبقة من السيلينيوم (ب) وفوقها طبقــة رقيقـة مـن الذهـب (د) ومركب عليها الحلقة (ح) وعندما يسقط الضوء عليها ينفذ من خلال الطبقة المعدنية الرقيقة (د) ويؤثر على طبقة السيلينيوم فتنطلق الالكترونات التى تصنع طبقة افتراضيـة بينهما وهى الطبقة (ج) ، التى تجعل الطبقة (د) سالبة ومن ثـم الحلقـة (ح) سـالبه . وبذلك تكون لدينا بطارية كهربية تمثـل الحلقـة (ح) القطـب السـالب وطبقـة المعـدن القاعدية (أ) القطب الموجب .



شكل (٢٣٩)

تركيب الخلية الضوئية ذات الطبقات

أ - صفيحة من الحديد ب - طبقة من السيلينيوم

جـ - الكترونات مهاجرة د - طبقة رقيقة من الذهب

ح - حلقة حافظة من الحديد

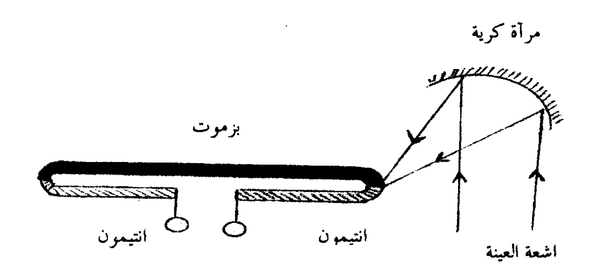
ثانيا : الخلايا الحرارية

٣٦٠ - مقدمة

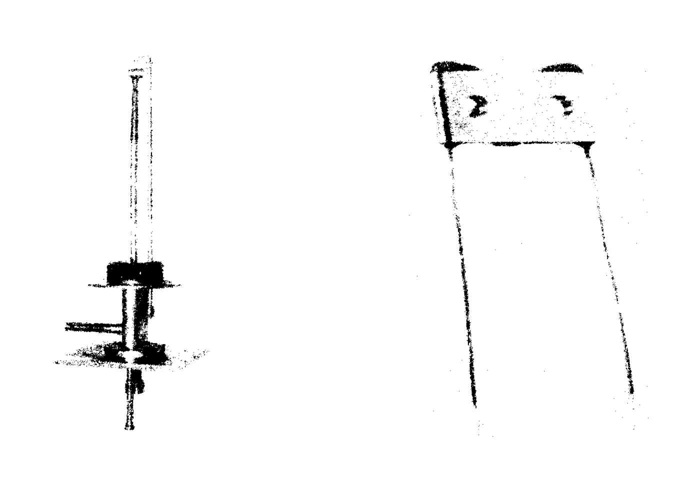
وهى تستخدم مع الاجهزة التى تعمل فى منطقة الاشعة تحت الحمراء وهى اشعة حرارية اساسا ، و قد تستخدم فى هذه الاجهزة ايضا بعض الخلايا التوصيلية و قد تستخدم خلايا خاصة تناسب هذه النوعية ولذلك صممت لها هذه الانواع من الخلايا الحساسة للحرارة وتستعمل منها الانواع التالية :

٣٦١ - الثنائيات الحرارية Thermocouple

عبارة عن سلكين من معدنين مختلفين من الانتيمون والبزموت ومتصلين معا من كلا نهايتهما ، تعرض احدى النهايتين لشعاع Infra Red النافذ من العينة فترتفع درجة حرارتها عن النهاية الاخرى المتروكة لدرجة حرارة الغرفة ، ونتيجة لذلك يتولد تيار كهربى يكبر بواسطة المضخم شكل (٢٤٠) و هناك انواع منها تصنع من انتيمونات الانديوم شكل (٢٤١) و اخرى سريعة الاستجابة تستخدم لقياس موجات يتراوح طولها بين ٠,١ مم و ٨ مم شكل (٢٤٢) .



شكل (٢٤٠) ثنائيات حرارية للبزموت و الانتيمون



شكل (٢٤١) ثنائيات انتيمونات الانديوم

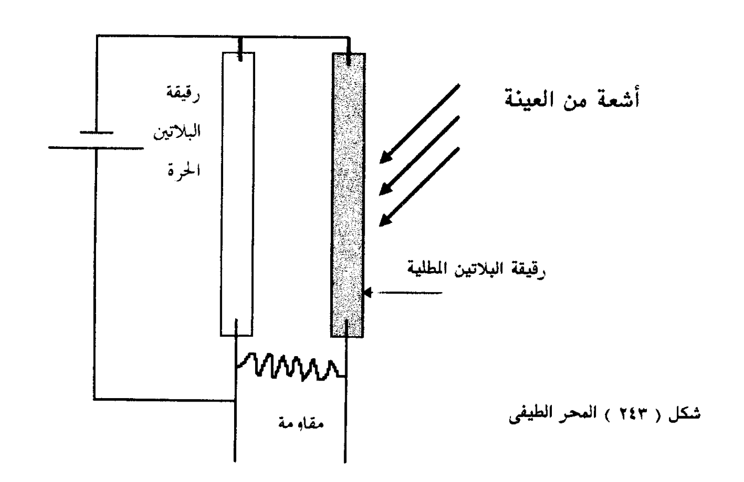
شكل (٢٤٢) موضح ضوئى سريع الاستجابة

٣٦٢ - المحر الطيفى Bolometer

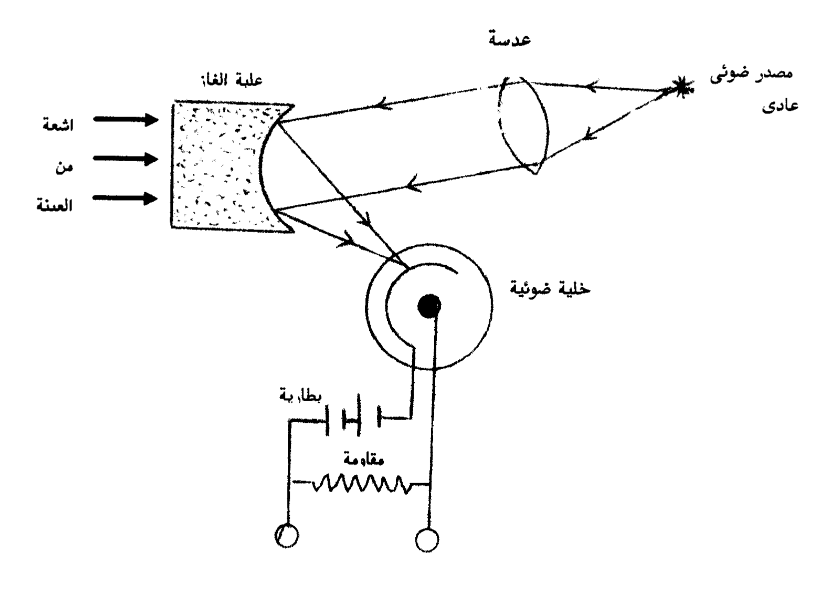
عبارة عن شريحة رقيقة من البلاتين المطلية بمادة سوداء (شكل ٢٤٣) تعرض للاشعة تحت الحمراء التى تسقط عليها فترتفع حرارتها وتزيد من مقاومتها للتيار الكهربى . توصل مع شريحة اخرى غير متعرضة للاشعة بطريقة تشبه فكرة قنطرة واتستون Wheatstone bridge ويكون الفرق فى شدة التيار بينهما معبرا عن شدة الحرارة الناتجة عن الاشعة تحت الحمراء المعرضة لها .

٣٦٣ - الدارة الغازية Glory pneumatic detect

وهى عبارة عن علبة بها غاز . وجميع اوجهها ثابتة فيما عدا احدى جوانبها فيكون مرن مقعر ، لامع وكأنه مراة مقعرة يسقط عليها شعاعا ضوئيا قادم من مصدر



شكل (٢٤٣) المحر الطيفى



شكل (٢٤٤) رسم تخطيطى يوضح دائرة الدارة الغازية

ضوئى عادى ابيض فينعكس عليها الى خلية ضوئية مثبتة عند البعد البؤرى للمرآة المقعرة (قاعدة العلبة) شكل(٢٤٤).

يسقط الشعاع الحرارى على وجه العلبة المطلى المواجه للوجه المقعر فيمتصها وترتفع درجة حرارة العلبة فيزيد ضغط الغاز بداخلها ، وينتج عن ذلك زيادة تفلطح الوجه القعر للعلبة وبالتالى تسقط الاشعة الضوئية بعيدا عن الخلية الضوئية بسبب اختلاف البعد البؤرى ، وتتناسب شدة الاضاءة على الخلية الضوية مع شدة الاشعة الحرارية على العلبة .

المضخم Amplifier

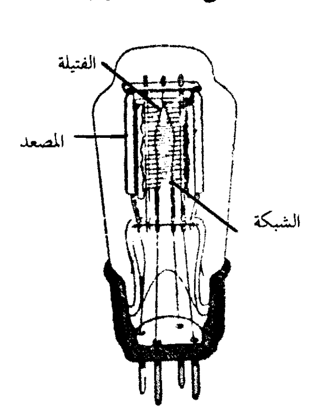
٣٦٤ - فكرة عمله

عبارة عن صمام ثلاثى أو اكثر ومهمته تكبير الاشارة الكهربية القادمة من الموضح حتى يمكن قياسها بواسطة Read out.

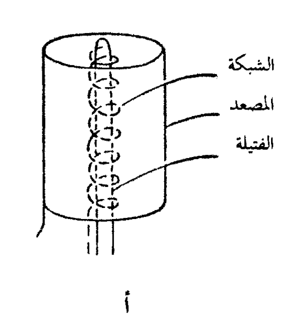
وهو يعمل على زيادة سعة الموجة الكهربية Amplitude ومن هنا اسمه Amplifier وهو اداة تعطيها جهدا متغيرا تحت قدرة منخفضة ليعطيك جهدا متغيرا يحاكيه شكلا ولكنه يمتاز عنه بانه اكثر منه ضخامه واعلى قدرة . مع ملاحظة ان الصمام الثلاثى الذى يعمل فى هذه الاجهزة يعمل كمضخم مع التيار المستمر ويقتصر عمله فيها على التكبير وليس التقويم كما يجب ملاحظة ان المحولات لا تصلح لهذه المهمة لانها تكبر النبضة و لا تكبر قدرتها .

٣٦٥ - الصمام الثلاثى

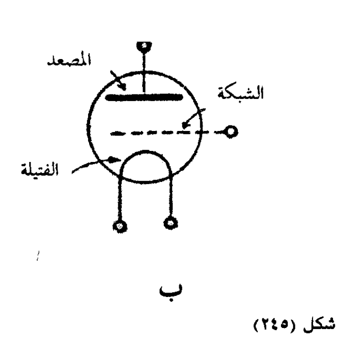
ويتركب الصمام الثلاثى بصفة عامة كما فى (الشكل ٢٤٤) من غلاف زجاجى مفرغ من الهواء تقريبا او به غاز خامل يحتوى على فتيلة Filament يحيط بها لوح معدنى Plate يسمى المصعد، ويوجد بين الفتيلة والمصعد شبكة معدنية Gird ، و يتصل كل من الشبكة و المصعد بمسمار مثبت فى قاعدة الصمام كما يتصل طرفا الفتيلة بمسمارين فى القاعدة ايضا و يوضح شكل (٢٤٥) تخطيطا مبسطا له مع شكل اختصاره فى الدوائر الكهربية.



شكل (٢٤٤)
منظر عام للصمام الثلاثى



أ

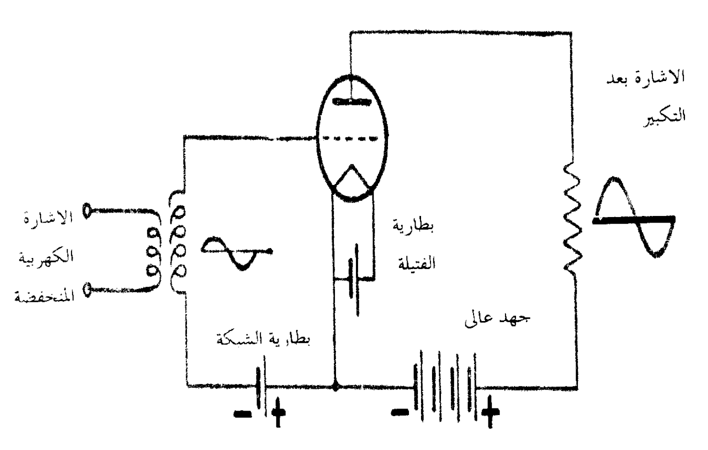


ب

شكل (٢٤٥)

أ - تخطيطا مبسطا للصمام الثلاثى ب - شكل اختصار الصمام الثلاثى فى الدائرة

و عند استعمال الصمام الثلاثى يوصل طرفا الفتيلة بمصدر الجهد المنخفض القادم من الموضح و يوصل اللوح المعدنى وطرف الفتيلة بالقطبين الموجب و السالب على الترتيب لمصدر ذى جهد عالى و توصل الشبكة بالقطب الموجب لبطارية يوصل قطبها السالب بالفتيلة كما هو موضح فى شكل (٢٤٦) .

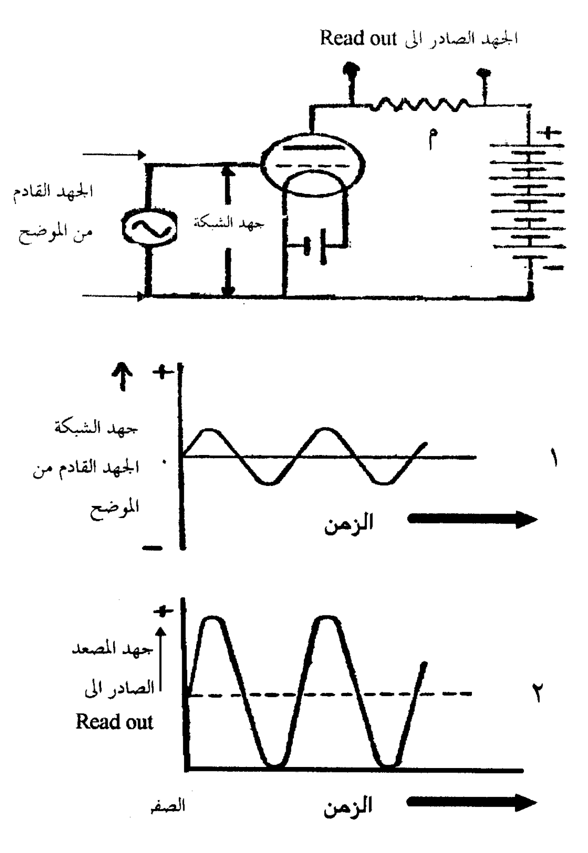


شكل (٢٤٦) الدائرة الكهربية للصمام الثلاثى كمضخم

٣٦٦ - عمل الصمام الثلاثى كمضخم

ومقدرة الصمام الثلاثى على تكبير مردها الى ان التغير الضئيل الجهد فى الشبكة يحدث تغيرا كبيرا فى تيار الانود . والشكل (٢٤٧) يوضح الدائرة الكهربية لعمل الصمام الثلاثى كمكبر .

ولما كان التيار القادم من الموضح ذو فرق جهد ضعيف مسببا حركة موجية تشبه التيار المتردد لولا انها عبارة عن تيار مستمر يختلف مع الزمن شدة و ضعفا لذلك يعرف هذا التيار بالتيار النابض Pulsative current وعندما يصل هذا التيـــــار الى



شكل (٢٤٧) طريقة عمل الصمام الثلاثي كمكبر للجهد الصادر من الموضح

الصمام الثلاثى يسبب تأرجح صافى جهد الشبكة بطريقة متوالية ، فآناً يكون اقل سلبية و آنا يكون اكثر سلبية و لذا يكون التيار المار خلال المقاومة (م) تارة كبيرا و تارة صغيرا فيترتب على ذلك ان يرتفع و يهبط فرق الجهد عبر (م) [ف = ى م] متمشيا مع الاشارة التى تتلقاها الشبكة ، و يمكننا ان نتخذ التكبير فى فرق الجهد (ت) كمقياس لاداء المكبر ، و يعرف هذا المقدار على الوجه التالى :

$$\text{التكبير فى فرق الجهد (ت)} = \frac{\text{تغيرات فرق الجهد عبر المقاومة (م)}}{\text{تغيرات فرق جهد الشبكة}}$$

٣٦٧ - مثال

اشارة لتيار متردد سعة الاهتزاز فيها ٢ فولت وضعت على شبكة صمام ثلاثى جهدها المتجه ـ ٣ فولت فوجد أن تيار الأنود يتغير من ٣مللى أمبير الى ٧ مللى أمبير اذا كانت دائرة الأنود تحتوى على مقاومة مقدارها ١٠٠٠٠ أوم . احسب تكبير فرق الجهد فى الصمام .

الحل

∵ الأشارة = ٢ فولت ، $ق_{ش}$ =−٣ فولت .

$ى_1$ = ٣ مللى امبير ، $ى_2$ = ٧ ميللى امبير ، م = ١٠٠٠٠ اوم

ت = ؟

∴ بسبب الاشارة التى سعتها ٢ فولت يتأرجح جهد الشبكة من(−٣ : +٢ = −١ فولت) الى (−٣ : −٢ = − ٥ فولت) ، و يؤدى هذا الى تغير الجهد عبر (م) من $ى_2$ م الى $ى_1$ م أى :

من ى٢ م = ٠,٠٠٧ × ١٠٠٠٠ = ٧٠ فولت

الى ى١ م = ٠,٠٠٣ × ١٠٠٠٠ = ٣٠ فولت

وعليه يكون تكبير فرق الجهد هو :

ت = (٧٠ − ٣٠) ÷ (٥ − ١) = ١٠

فى المثال السابق ، لم نحسب الكسب فى القدرة ، و طالما كان مرور التيار الشبكى مهملا فالقدرة المستنفذة فى دائرة الشبكة ضئيلة و يكون الكسب فى القدرة كبيرا و قد يصل فى المثال السابق الى بضع مئات الآلاف و يبين المثال فائدة المكبر فقد ضخمنا اشارة مقدارها ٢ فولت الى ١٠ × ٢ = ٢٠ فولت .

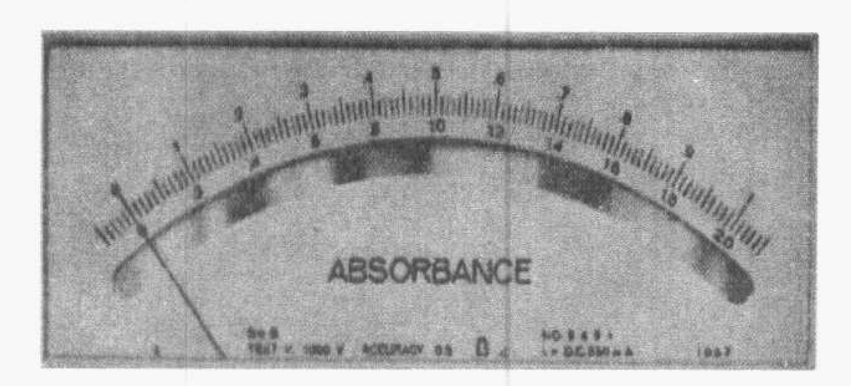
و يمكن توصيل مكبرات صمامية على التوالى ، فيغذى المكبر الثانى بانتاج المكبر الاول ، وهكذا ، و فى هذه الحالة يكون التكبير الكلى هو حاصل ضرب التكبير فى كل مرحلة ، فمثلا قد تبلغ الاشارة الكهربية الصادرة عن الموضح نحو ١٠ ميكرو فولت ، فباستعمال خمسة مكبرات من الطراز المذكور فى المثال السابق تتضخم الاشارة الى ١ فولت ، و هى قيمة تكفى لتشغيل اجهزة اظهار النتيجة Read out و الصمامات التى تصنع حاليا تتيح تكبيرا فى فرق الجهد يبلغ عدة مئات من المرات ، و يكفى فى هذه الحالة استعمال صمامين او ثلاثة لتضخيم الاشارة الصادرة من الموضح.

قراءة النتيجة
READ OUT

وتشمل تلك الاجزاء من الجهاز التى تعطى النتيجة النهائية وتتم باحدى الطرق التالية

٣٦٨ -القراءة على تدريج Scale

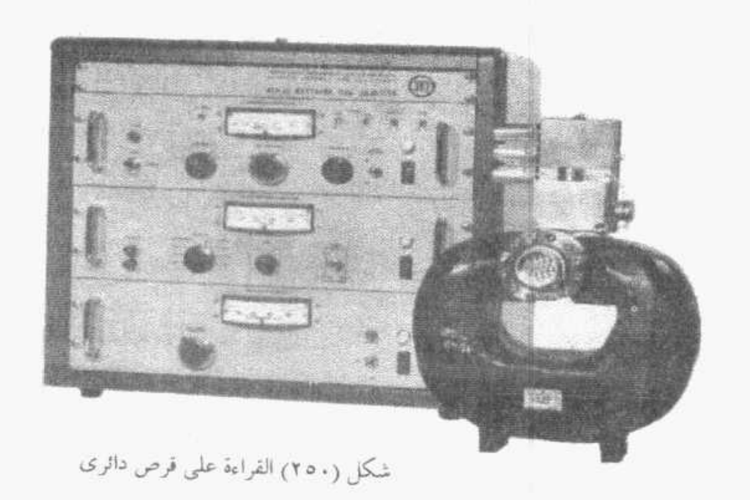
و يتم ذلك بمؤشر يتحرك على تدريج قوسى شكل (٢٤٨ ، ٢٤٩) او تدريج على اسطوانة او قرص دائرى يتحرك امام علامة ثابتة شكل (٢٥٠) وقد يتم ذلك من خلال شريط مدرج يتحرك حول بكرتين ويظهر التدريج على حقل مضىء عليه مؤشر شكل (٢٥١) ، (٢٥٢) .



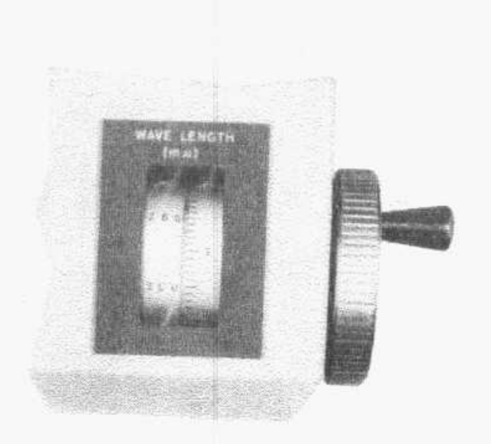
شكل (٢٤٨) القراءة على تدريج قوسى



شكل (٢٤٩) القراءة على تدريج قوسى كما هو فى بعض اجهزة القياس الطيفية



شكل (٢٥٠) القراءة على قرص دائرى



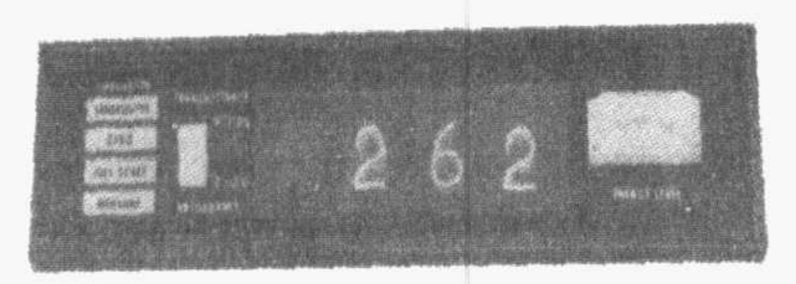
شكل (٢٥٢) القراءة على بكرة

شكل (٢٥١) القراءة على شريط حول بكرة

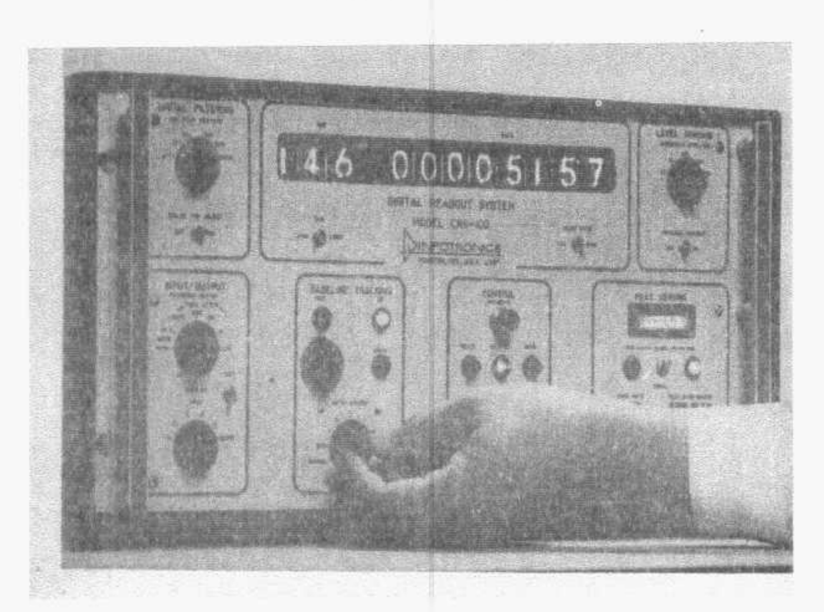
ويلاحظ ان هذا التدريج يكون غير متساوى الابعـاد بـين تدريجاتـه حيـث تكـون المسافات بين ارقامه او زوياه بينهما ابعـاد لوغاريتمية ، ويمكـن معرفـة الامتصـاص او التشتت على نفس التدريج او ان يكون لكل منهما تدريجا خاصا .

٣٦٩-القراءة على شاشة Digital display

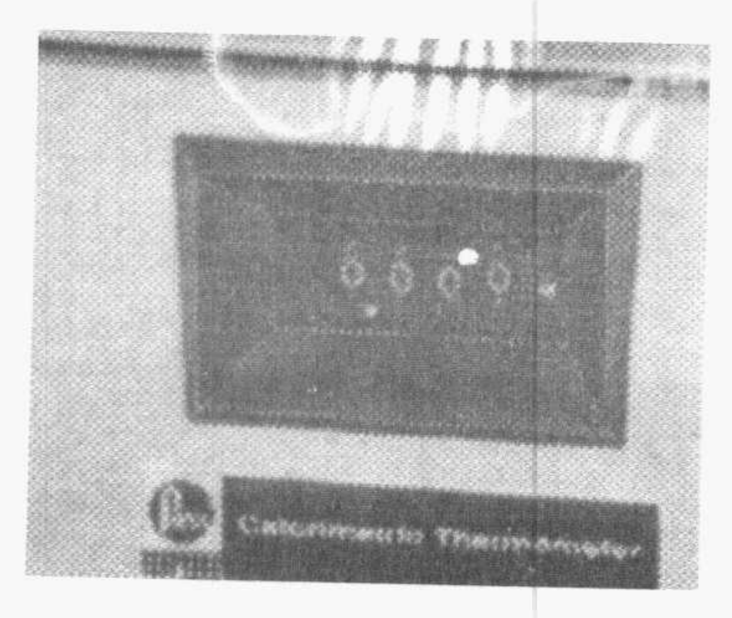
وهى عبارة عن لوحة تعرض الارقام مباشرة على شاشة عليها طبقة حساسة شكل (٢٥٣) ، (٢٥٤) ، (٢٥٥).



شكل (٢٥٣) العرض الرقمى



شكل (٢٥٤) القراءة على شاشة رقمية

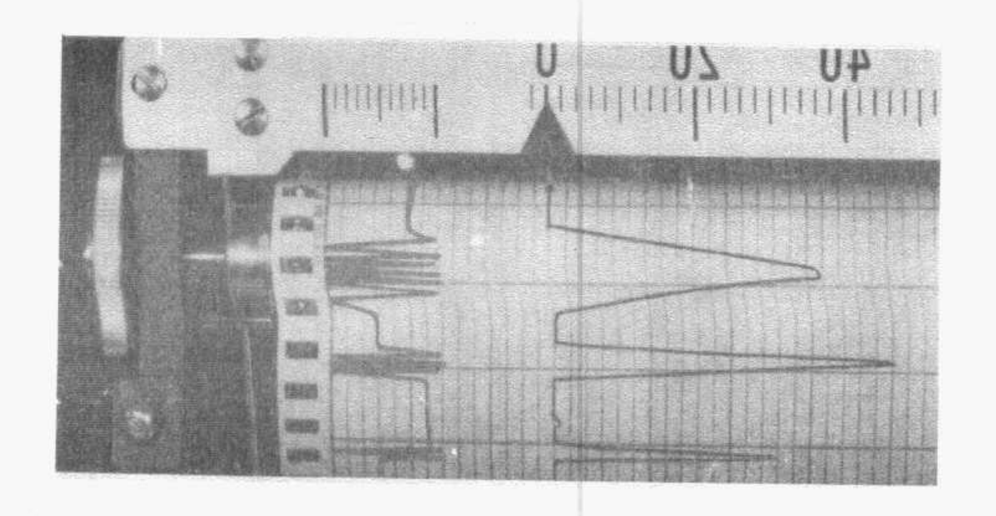


شكل (٢٥٥) شاشة رقمية لبعض اجهزة القياس الطيفية

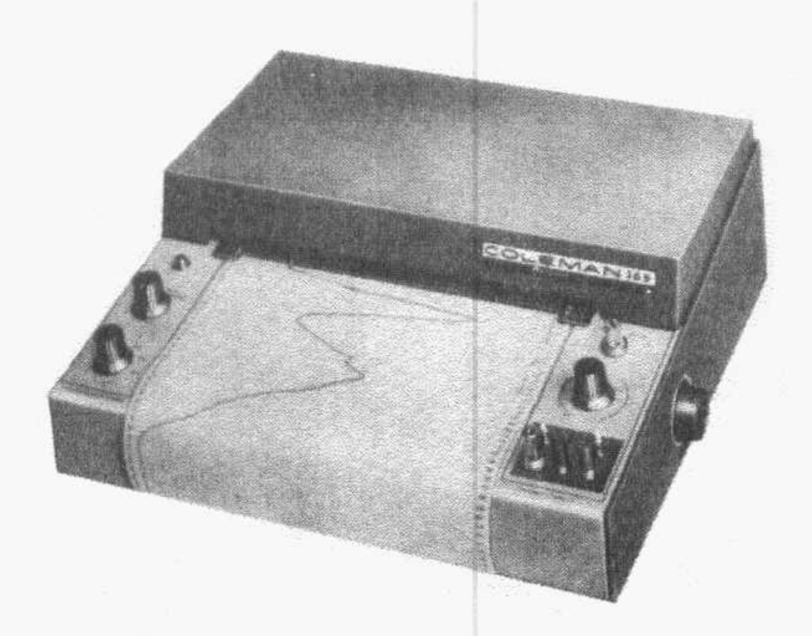
٣٧٠-التسجيل Recording

عبارة عن اسطوانة ملفوف عليها ورق بياني شكل(٢٥٦) قد يكون عاديا او لوغاريتميا والجهاز يرسم عليها خطوطا بواسطة قلم خاص فيعطى منحنى مميز لحركة سن القلم او بمعنى اخر شدة التيار الكهربى المغذى له أى شدة الإضاءة الساقطة على الموضح .

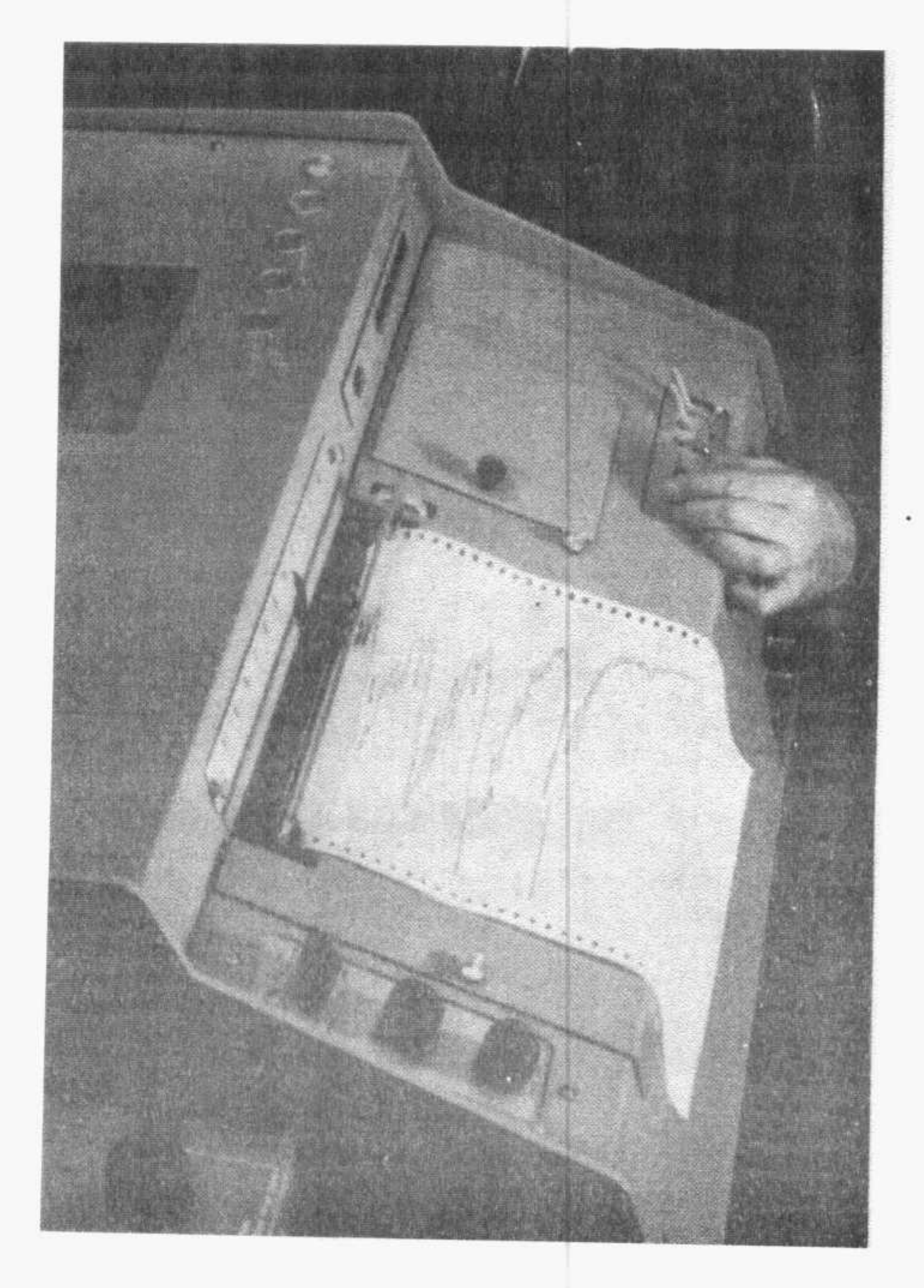
بعض اوراق المسجلات يكون مسجلا عليها الأطوال الموجية مسبقا ايضا ، وفى حالات اخرى يكون الورق خاليا من هذا التسجيل وعلى الباحث ان يسجل الأطوال الموجية التى سوف يضبطها على الجهاز على ورق المسجل قبل التشغيل وتقدر التركيزات فى كثير من النظم بحساب المساحة تحت كل منحنى يصنعه القلم و يوضح شكل (٢٥٧ ، ٢٥٨) بعض انواع المسجلات فى اجهزة القياس الضوئية.



شكل (٢٥٦) التسجيل على الورق البيانى



شكل (٢٥٧) نوع من المسجلات يعمل مع اجهزة ضوئية مختلفة



شكل (٢٥٨) وضع التسجيل فى اجهزة القياس الضوئية

الموضوع الثالث

القياس اللونى
COLORIMETRY

٣٧١ - مقدمة

هذا القياس هو ابسط انواع القياسات الضوئية ويتم بالعين المجردة أو بـالنظر فـى مناظير بسيطة ويعتمد على مقارنة الالـوان ومعنـى ذلـك انـه لا يتـم إلا علـى المحـاليل الملونة ويجرى القياس اللونى بطرق مختلفة نجملها فيما يلى :

١- الطرق البصرية النظرية وتشمل ثلاث طرق:

أ- مقارنة المحاليل　　　ب - مروحة الالوان

ج - مفاتيح الالوان

٢ - الطرق البصرية المنظارية و تشمل اربع طرق هى :

أ - طريقة السلاسل القياسية　　　ب- طريقة المعايرة اللونية

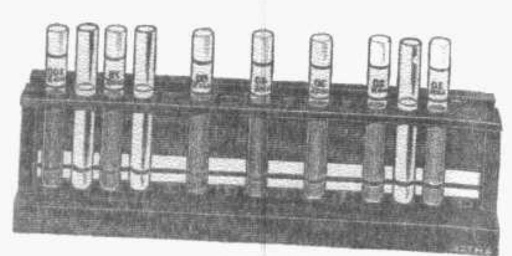
ج- طريقة تغيير السمك　　　د- طريقة تغيير شدة الاضاءة

أولا : الطرق البصرية النظرية

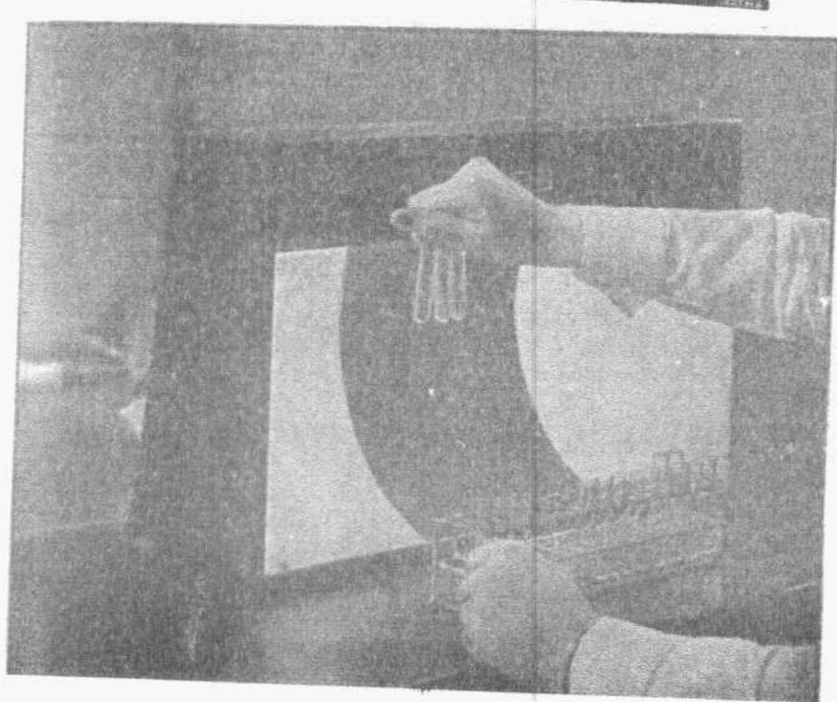
٣٧٢ - مقارنة المحاليل

تستخدم محاليل قياسية ملونة مـن المادة المراد قياسـها بحيـث تكـون متدرجـة التركيز كما سبق ان شرحنا فى بند (٢٩٩) ثم توضع فـى انـابيب متشابهـة متسـاوية القطر وترص بجوار بعضها شكل (٢٥٩) ثـم توضـع العينـة المراد قياسـها فـى انبوبـة

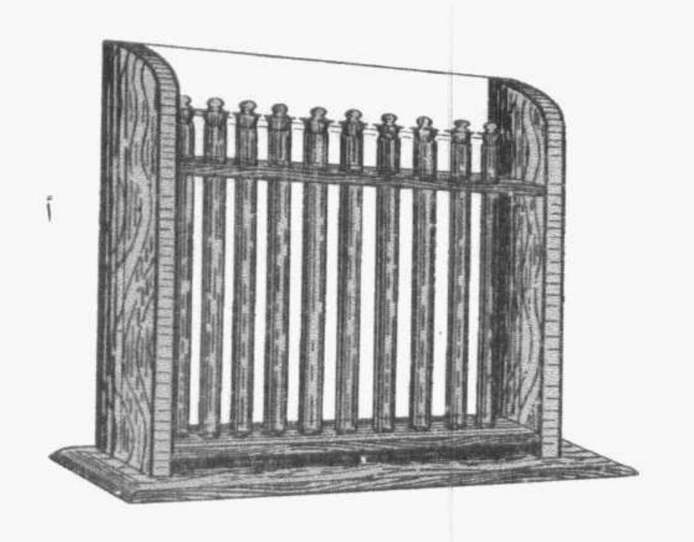
مماثلة وتقارن بالمحاليل القياسية كما فى شكل (٢٦٠) فإذا ساوت لون ودرجة احد هذه المحاليل كانت مساوية له فى التركيز واذا وقعت بين درجتى لونين من المحاليل كان تركيزها هو متوسط تركيزهما أما اذا زادت عن جميع المحاليل أو قلت عنهم جميعا فيعاد تخفيفها فى الحالة الاولى ويعاد عمل محاليل قياسية اقل تركيزا فى الحالة الثانية ، وقد تستخدم لذلك انابيب خاصة ذات سدادات من الزجاج لها حامل خاص معدة لهذا الغرض شكل (٢٦١) .



شكل (٢٥٩)
انابيب متشابة تملأ بالمحاليل القياسية المتدرجة و العينات



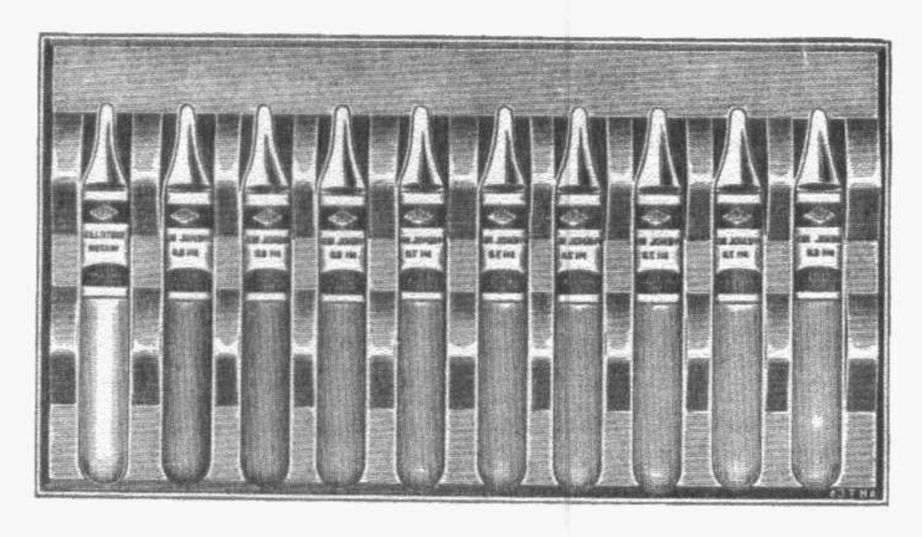
شكل (٢٦٠) طريقة المقارنة فى نافذة ضوئية



ب

شكل (٢٦١) مقارنة الوان المحاليل القياسية (أ) بالعينة (ب)

وحتى تتم المقارنة بشكل اكثر دقة وكذلك لكى نوفر الجهد فى تحضير المحـاليل القياسية فى كل مرة فإن بعـض الشركـات تنتج محـاليلا قياسـية متدرجـة معبـأه فـى زجاجات متساوية رقيقة الجـدار محكمـة الغلـق (انبـولات) مسـجل علـى كـل منـها التركيز الدقيق شكل (٢٦٢)، وعند استعمالها توضع فى صندوق له ثـلاث نوافـذ شكـل (٢٦٣) ويختار انبولان متتاليان من المحاليل القياسية يوضعان فى النافذتان الطرفيتـان وتوضع انبوبة العينة فى النافذة الوسطى وتقارن النوافـذ الثـلاث فـإذا كـانت كاحدهمـا كان تركيزها مثلها وان كانت وسطا بينهما كان تركيزها مسـاويا لمتوسـطهما وان كـانت اقل او اكثر منهما استبدلا بـالانبولين التـاليين مـن مجموعـة الانبـولات ... وهكـذا شكل (٢٦٤).



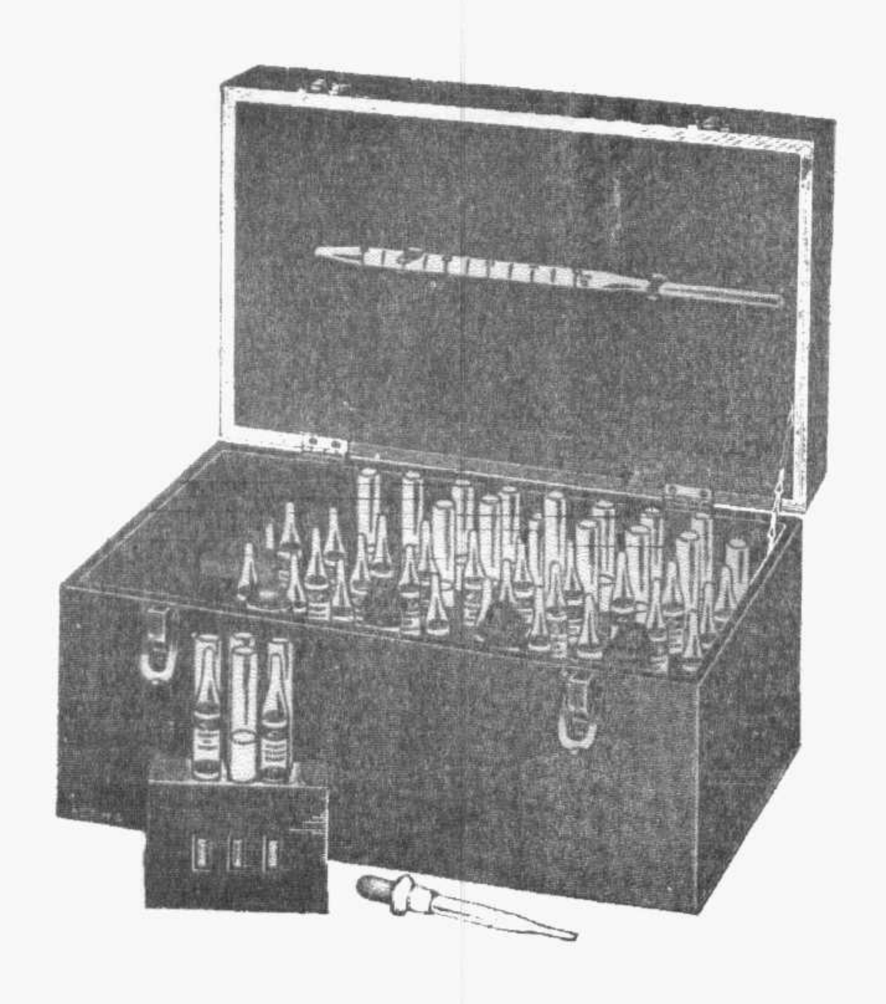
شكل (٢٦٢) المحاليل القياسية الجاهزة



شكل(٢٦٣) صندوق ذو ثلاث نوافذ

٣٧٣-مروحة الالوان

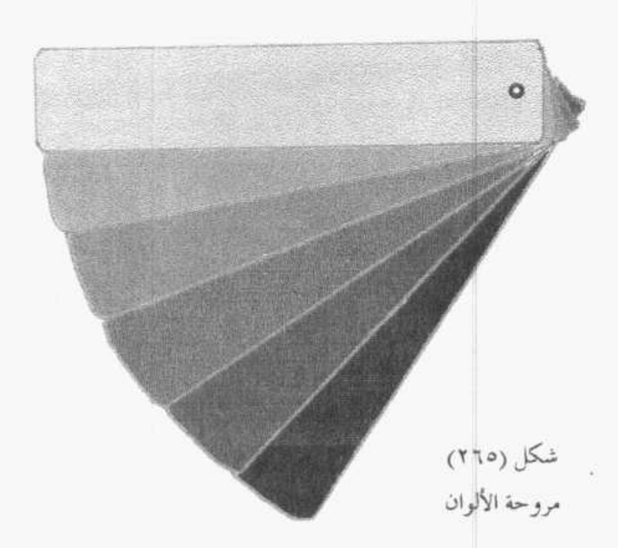
وهى عبارة عن مجموعة من الورق المقوى ملونة كل ورقة بدرجة معينة من اللون ومتدرجة فى درجات الالوان بحيث يكتب على كل ورقة منها تركيز المادة المعدة هذه الاوراق لقياسها لو شابهت الوان محاليلها هذه الدرجة من اللون وتثبت هذه الاوراق من أحد اطرافها كما فى شكل (٢٦٥) وعند الاستعمال تفتح كالمروحة ويقارن لون المحلول المجهولة باوراقها . ومن الامثلة السابقة لهذا النوع مروحة قياس تركيز الكاروتين فى البيض مباشرة .



شكل (٢٦٤) مقارنة انبوبة العينة بالمحاليل القياسية من خلال النوافذ

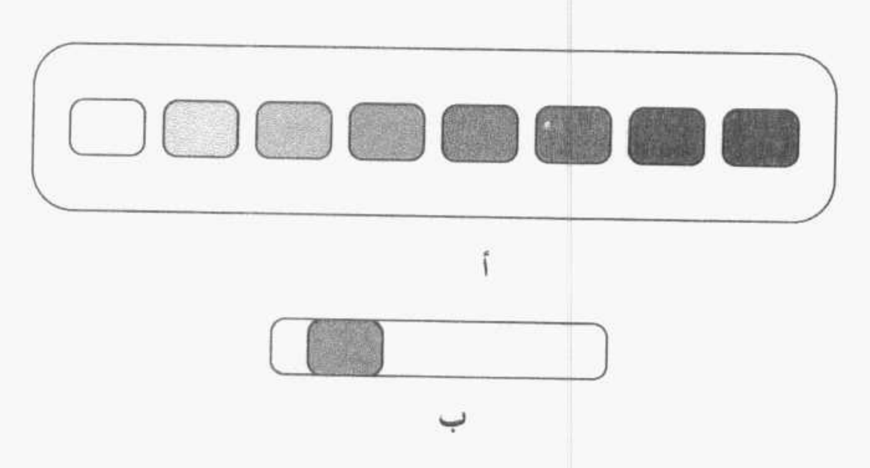
٣٧٤ - مفاتيح الالوان

شاع الان للقياسات التقريبية السريعة استخدام هذه المفاتيح وهى عبارة عن ورقة مرسوم عليها عدة بقع ملونة بدرجات لونية معينة مسجل على كل بقعة تركيز المادة المراد قياسها فإذا غمست الورقة المشبعة بالكاشف فى المحلول تلونت تبعا لتركيز المركب المراد كشفه بلون خاص يختلف فى درجته تبعا لتركيز المركب فى المحلول



شكل (٢٦٥)
مروحة الألوان

وتقارن الورقة الكاشفة بمفتاح الالوان ويحدد بذلك تركيز المركب فى المحلول (شكل ٢٦٦) ومن امثلة ذلك كواشف قياس السكر فى البول وقياس الاسيتون وحمض الاسكوريك فى البول وغيرها .



شكل (٢٦٦) مفاتيح الألوان المتدرجة (أ) و ورقة الكشف (ب)

ثانيا : الطرق البصرية المنظارية

٣٧٥ - تركيب اجهزتها

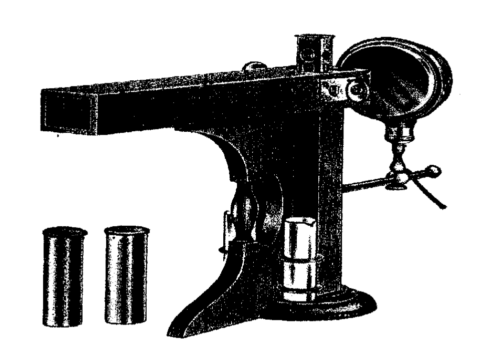
وتتكون اجهزة هذا القسم من الاجزاء التالية :

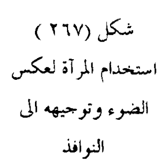
١- مصدر الضوء :وهو عبارة عن الضوء العادى بعد توجيهه بواسطة مرآة شكل (٢٦٧) أو لمبة كهربية عادية يوزع ضوئها بالتساوى بين نافذتين عن طريق العدسات والمرايا كما فى الشكل (٢٦٨)

٢- الفلتر : ويستخدم لزيادة الدقة مرشح ضوئى باللون الذي يقاس عندة المحلول

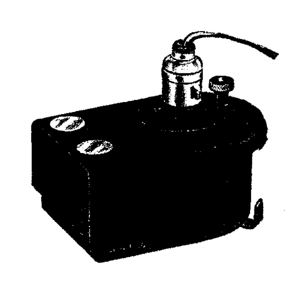
٣- نوافذ العينات : وهما نافذتان توضع فى كل نافذة انبوبة للعينة أو للمقارنة

٤- حقل الرؤية : وهو دائرة مقسمة الى قسمين بخط رفيع (شكل ٢٦٩) وكل قسم منهما متصل بالضوء النافذ من أحد النافذتين المار باحد العينتين والشكل (٢٧٠) يوضح رسما تخطيطيا لهذه الاجزاء.

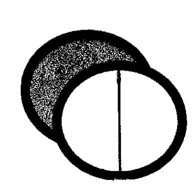




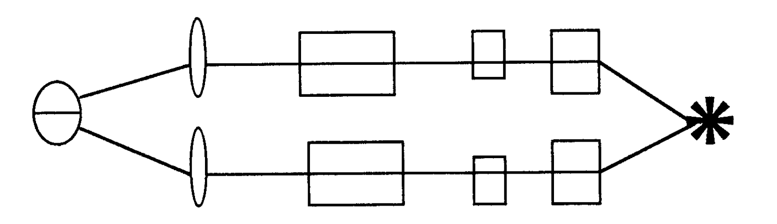
شكل (٢٦٧)
استخدام المرآة لعكس الضوء وتوجيهه الى النوافذ



شكل(٢٦٨) مصدر ضوئى كهربى يظهر من نافذتين



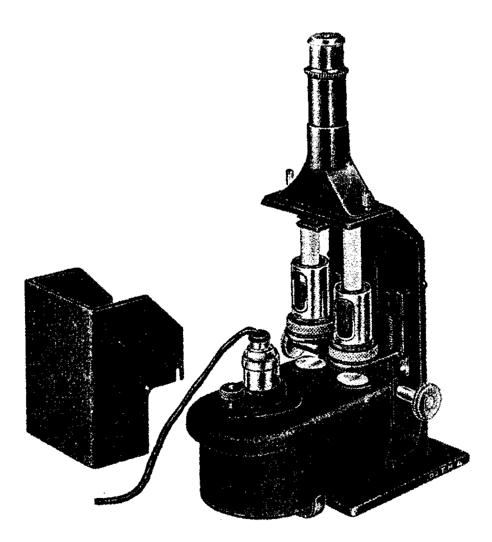
شكل (٢٦٩) حقل الرؤية مقسم الى شقين



شكل (٢٧٠) رسم تخطيطى للأجزاء الرئيسية لأجهزة القياس اللونية

٣٧٦ - طريقة السلاسل القياسية

يتم فيها قياس شدة اللون للمحلول المختبر بالوان سلسلة من المحاليل القياسية المحضرة خصيصا لهذا الامر والموضوعة فى انبولات كما فى الطريقة البصرية النظرية وفى هذه الطريقة توضع العينة فى طريقة شعاع ضوئى يصدر من مصدر ضوئى بالجهاز ويوضع احد المحاليل القياسية فى طريق شعاع اخر ويستقبل الشعاعان كل على احد جانبى حقل الرؤية وتقارن درجة اللون ويستبدل المحلول القياسى بغيره حتى تتساوى الدرجتان ، فيكون تركيز العينة مساويا للمحلول القياسى المساوى لها فى درجة اللون (شكل ٢٧١) .



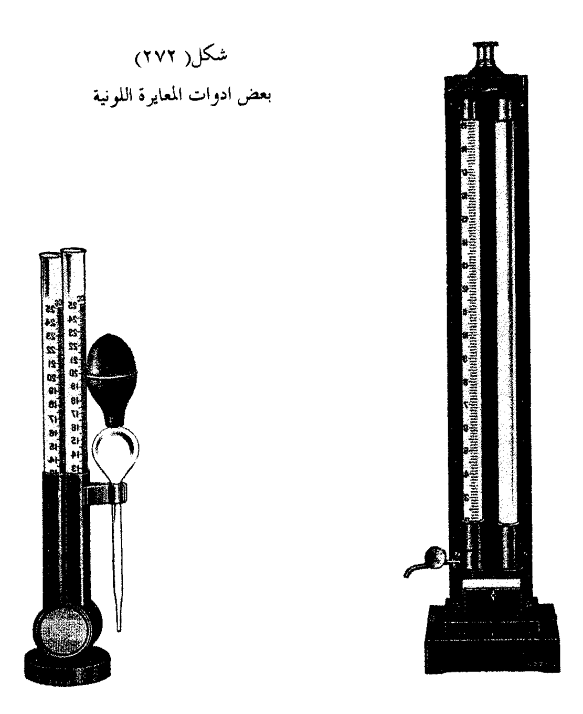
شكل (٢٧١) جهاز قياس لونى يعمل بطريقة السلاسل القياسية

٣٧٧ - طريقة المعايرة اللونية

وتقوم هذه الطريقة على المطابقة أو المعايرة اللونية للمحلول المختبر بلون محلول اخر يسمى بمحلول المراقبة ، وللحصول على محلول المراقبة يحضر محلول يحتوى على جميع مكونات المحلول المدروس باستثناء المادة المراد تقديرها كما يحتوى على جميع الكواشف التى استخدمت عند تحضير العينة ، ويضاف اليه من السحاحة المحلول القياسى للمادة المختبرة وعندما تضاف من هذا المحلول كمية تتساوى عندها شدة كل من لون محلول المراقبة ولون المحلول المختبر ، يقال عندئذ بان المحلول المدروس يحتوى على كمية من المادة المراد تقديرها تساوى الكمية المضافة منها الى محلول المراقبة

وفيها توضع العينة المجهولة أمام أحد شقى حقل الرؤية ويوضع امام النصف الثانى من حقل الرؤية أنبوبة تحتوى على المادة الملونة وبدون المادة المراد قياسها

المسببة لظهور اللون ، ثم تضاف المادة القياسية من سحاحة قطرة وعند تساوى اللونـين يكون تركيز المحلول فى العينــة المجهولـة والمحلـول القياســى متسـاويين ، ويحسـب التركيز فى المحلول القياسى بمعرفة الحجم المأخوذ من السحاحة ، ومنــه يقـدر تركـيز العينة شكل (٢٧٢) .



شكل(٢٧٢)
بعض ادوات المعايرة اللونية

ويقدر تركيز المحلول المجهول بالجرامات فى كل مل من المحلول (x) بالعلاقـة التالية :×

$$X = V \times T \div Vi$$

حيث V حجم المحلول القياسى (مل) المضاف قبل تساوى اللون

T عيارية المحلول القياسى مقدار جم / مل

Vi حجم المحلول المدروس المأخوذ للقياس اللونى (مل)

٣٧٨ - تطبيقات

واضح من الطريقتين السابقتين انهما يعتمدان على قانون (لامبرت - بير) فى المقارنة بين محلولين بتساوى كل من شدة الأضاءة الداخلة وشدة الأضاءة الخارجة وسمك الوسط ومعامل الخمود الجزيئى وعند ذلك لابد وان يتساوى تركيز المحلولين طبقا للمعادلة

للمحلول (المجهول) $\text{Log } Io / I_{tu} = \epsilon\, C_u T$

للمحلول القياسى $\text{Log } Io / I_{ts} = \epsilon\, C_s T$

وبقسمة المعادلة ينتج $\text{Log } I_{tu} / \text{Log } I_{ts} = C_u / C_s$

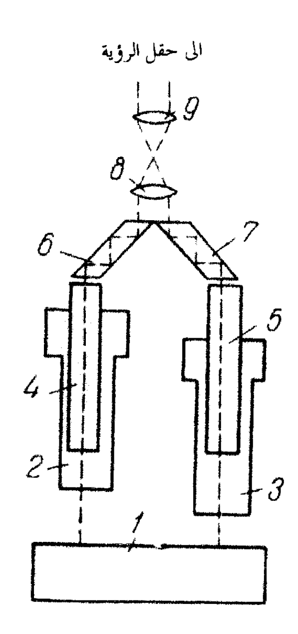
وعند تساوى شدة الاضاءة فى النافذتين يكون الطرف اليمين فى المعادلة = ١

وبذلك يتساوى تركيز العينة مع تركيز المحلول القياسى فى الطريقة الاولى أو المحلول المعاير فى الطريقة الثانية

٢٧٩ - طريقة تغيير السمك

وتعتمد هذه الطريقة على تطابق لون المحلول المختبر مع لون محلول ذى تركيز معلوم من المادة المراد تقديرها (المحلول القياسى) ويتم ذلك بمساواة شدة الأضاءة النافذة من محلولين يحتويان على تركيز مختلف من المادة الملونة بتغيير سمك هذين المحلولين المار به الضوء بشرط ان تكون شدة هذا الضوء المار خلالهما واحدة .

ويتركب الجهاز المستخدم شكل (٢٧٣) من الاجزاء العادية السابق ذكرها فى بند (٣٧٥) إلا ان النافذة المستقبلة للضوء من العينة القياسية تتحرك رأسيا على تدريج فتنغمس فى المحلول على مسافات مختلفة من القاع وبالتالى من نافذة الضوء الصادر من المصدر الضوئى وعند تساوى شدة الاضاءة فى شقىحقل الرؤية يكون تركيز العينة المجهولة مساويا لما هو مسجل على التدريج الذى تحرك عليه المؤشر المثبت رأسيا مع حركة نافذة الرؤية شكل (٢٧٤).



شكل (٢٧٣)رسم تخطيطى لاجهزة القياس اللونية بطريقة تغيير السمك

١ - مرآة ٢ ، ٣ - وعائى العينة و المحلول القياسى

٤ ، ٥ - مغماران يتحركان داخل الوعائين ٦،٧ - منشوران

٨ ، ٩ - عدستان

شكل (٢٧٤)

احد اجهزة القياس اللونى بطريقة تغيير السمك

١- مرآة

٢، ٣- وعاءان للعينة و المحلول القياسى

٤،٥ - مغماران

٦- حامل

٧- ضابط السمك

٨- تدريج

٩- حقل الرؤية

١٠،١١ -غمدى وعائى العينة

٣٨٠ - تدريج ومعايرة جهاز تغيير السمك

من قانون (لامبرت - بير) تكون كثافة المحلول الاول (القياسى)

$$D_1 = \log (Io \div It_1) = \epsilon C_1 T_1$$

وكثافة المحلول الثانى (المختبر)

$$D_2 = \log (Io \div It_2) = \epsilon C_2 T_2$$

وعند تساوى شدة اللونين أى تساوى كثافتهما أى $D_1 = D_2$

$$\therefore \epsilon C_1 T_1 = \epsilon C_2 T_2$$

وبالقسمة على ϵ حيث انه ثابت

$$\therefore C_1 T_1 = C_2 T_2$$

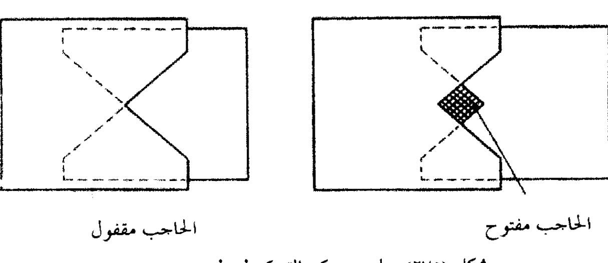
حيث T_1 سمك طبقة المحلول القياسى ، C_1 تركيزه

حيث T_2 سمك طبقة المحلول المختبر ، C_2 تركيزه

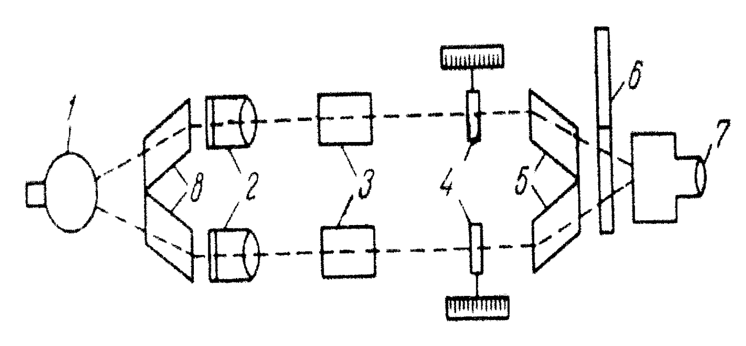
وبمعلومية كل من T_1 , C_1 , T_2 يمكن ايجاد تركيز المحلول المختبر

٣٨١- طريقة تغيير شدة الأضاءة

ويتم فيها مساواة لونى محلولين يحتويان تركيزا مختلفا من المادة الملونة عن طريق امرار حزمات مختلفة الشدة خلال طبقتين متساويتى السمك من هذين المحلولين ويصبح لون المحلولين متساويان فى هذه الحالة عندما تتساوى النسبة بين لوغاريتمى شدتى الحزمتين الضوئيتين الساقطين مع النسبة بين تركيزى المحلولين و يتم تغير شدة الاضاءة بواسطة حاجب يمكن التحكم فى فتحته كما فى شكل (٢٧٥) و يمثل الشكل التخطيطى (٢٧٦) توضيحا لاجزاء هذه الأجهزة.



شكل (٢٧٥) حاجب يمكن التحكم فى فتحته



شكل (٢٧٦) رسم تخطيطى لأجهزة قياس لون يعمل بتغير شدة الضوء

١ - مرآة عاكسة للضوء ٢ - عدسة ٣ - وعاء العينة ٤ - حواجب قابلة للتحكم

٥ ، ٨ مناشير زجاجية ٦ - مرشح ضوئى ٧ - حقل الرؤية

وبتطبيق قانون لامبرت – بير تكون الكثافة الضوئية للمحلول الاول (القياسى)

$$D_1 = \log (I_{o1} \div I_{t1}) = C_1 T_1$$

وتكون الكثافة الضوئية للمحلول الثانى (المختبر)

$$D2 = \text{Log} (I_{o2} \div I_{t2}) = C_2T_2$$

وعند تساوى كثافة المحلولين ، أى $D_1 = D_2$ تتساوى ايضا شدة الضوء

النافذ من المحلولين أى ان $I_{t1} = I_{t2} = I_t$

ومع تساوى سمك المحلولين أى $T_1 = T_2 = T$

$$\therefore \epsilon C_1T_1 \div \epsilon C_2T_2 = \text{Log} (I_{o1}/ I_t) \div \text{Log} (I_{o2}/ I_t)$$

$$\therefore C_1 \div C_2 = \text{Log} (I_{o1} \div I_{o2})$$

حيث I_{o1} شدة الضوء الساقط على المحلول القياسى الذى تركيزة C_1

I_{o2} شدة الضوء الساقط على المحلول المختبر الذى تركيزه C_2

٣٨٢ - مثال

باستخدام طريقة المعايرة اللونية عند تساوى شدة الإضاءة فى حقل الرؤية كان حجم العينة القياسية والمجهولة ١٠ مل وحجم وتركيز المحلول القياسى المضاف ١٠ مل و ٧٥ ملجم / لتر على التركيب ، احسب تركيز العينة المجهولة .

الحل

عند تساوى شدة اللون فى حقل الرؤية تتساوى التركيزات أى ان تركيز العينة المجهولة = تركيز المحلول القياسى الجديد

= (١٠ × ٧٥) ÷ (١٠ + ١٠) = ٣٧,٥ ملجم / لتر

٣٨٣ - مثال

عندما تساوت شدة الإضاءة فى حقل الرؤية بين عينة مجهولة التركيز وأخرى قياسه تركيزها ١٠٠ ملجم / لتر ، كان سمك العينة المجهولة ١ سم وسمك العينة القياسية ٢,٣ ، احسب تركيز العينة المجهولة .

الحل

عند تساوى شدة الإضاءة النافذة أذن $C_s . T_s = C_u . T_u$

أذن ١٠٠ × ٢,٣ = $C_u \times$ ١

أذن تركيز العينة المجهولة التركيز = ١٠٠ × ٢,٣ = ٢٣٠ ملجم / لتر

٣٨٤ - مثال

عند تساوى شدة الإضاءة فى حقل الرؤية بين محلول عينة قياسية تركيزها ٣٠ ملجم / لير وأخرى مجهولة كانت الكثافة الضوئية للمحلول القياسى ٢,٥ قدر الكثافة الضوئية لمحلول العينة ، احسب تركيز العينة.

الحل

من قانون بير - لا مبرت $\therefore D_1 = \in C_1 T$ للعينة القياسية

$D_2 = \in C_2 T$ للعينة المجهولة

و بالقسمة و الاختصار $\therefore D_1 / D_2 = C_1 / C_2$

$\therefore$ تركيز العينة (C_2) = ٣٠ ÷ ٢,٥ = ١٢ ملجم /لتر

الموضوع الرابع

القياسات الضوئية الكهربية

PHOTOMETERY
OR
PHOTOELECTRIC COLORIMETRY

٣٨٥ - فكرة القياس

تعتمد جميع هذه الطرق على مبدا عام واحد وهو ان الضوء يمر خلال اناء زجاجي مملوء بالمحلول الملون المدروس ثم يصل بعد مروره خلال المحلول الى خلية ضوئية فتحول الطاقة الضوئية الى طاقة كهربية ويقاس التيار الكهربى الناشئ عندئذ بواسطة جلفانومتر حساس .

اجهزة القياس الكهروضوئية

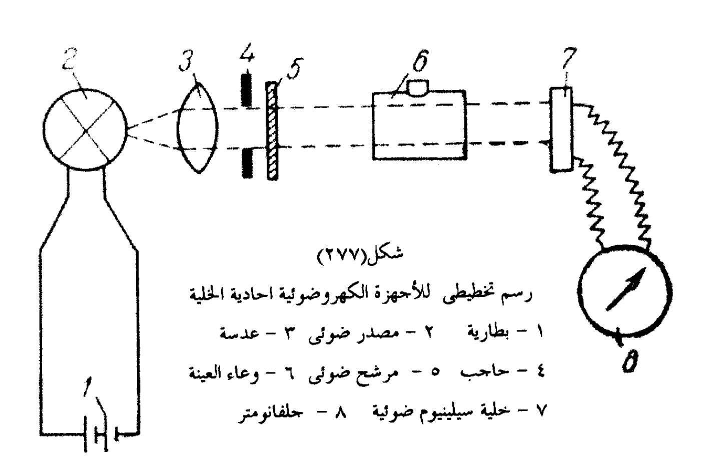
الاجهزة احادية الخلية
Single-Cell Photoelectric Colorimeters

٣٨٦ - فكرتها وتركيبها

وهذه الاجهزة هى ابسط انواع الاجهزة الكهربية التى تعمل بالنظام الضوئى وهى كثيرة الانتشار وخاصة فى القياسات الاتوماتيكية Autoanalysis وكأجهزة اظهار نتيجة فى القياسات الكروماتجرافية .

ويوضح شكل (٢٧٧) رسما تخطيطيا للاجزاء الرئيسية لهذه الاجهزة وتتكون من:
(١) مصدر كهربى قد يكون بطارية او تيار عادى مقوم ولمبة كمصدر ضوئى (٢) عدسة (٣) لتركيز الضوء على العينة وتوجيهه وحاجب (٤) ومرشح ضوئى (٥) ووعاء للعينة (٦) ثم خلية كهروضوئية (٧) ثم جلفا نومتر (٨)

وهناك طريقتان لاستخدام هذه الاجهزة (شكل ٢٧٨) فى حساب تركيز العينات هما :



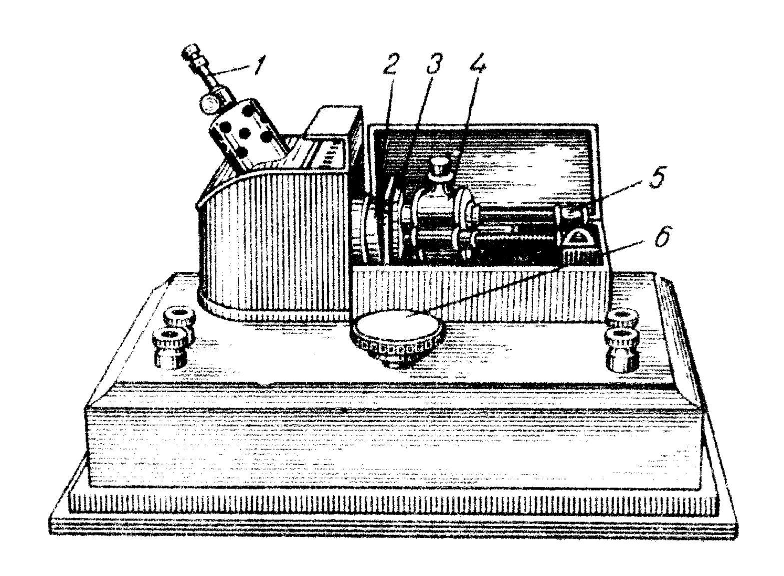
شكل(٢٧٧)
رسم تخطيطى للأجهزة الكهروضوئية احادية الخلية
١ - بطارية ٢ - مصدر ضوئى ٣ - عدسة
٤ - حاجب ٥ - مرشح ضوئى ٦ - وعاء العينة
٧ - خلية سيلينيوم ضوئية ٨ - جلفانومتر

٣٨٧- أولا : طريقة تناسب القراءات

وفيها يقاس الجهد من على الجلفانومتر عند وضع المذيب فى الوعاء ولتكن هذه القراءة (i_1) ثم توضع العينة فى الوعاء وتقاس قراءة الجلفانومتر ولتكن (i_2) وتحسب شدة الاضاءة النافذة طبقا للمعادلة

$$i_1 \div i_2 = I_1 \div I_2$$

حيث I_1 ، I_2 هما شدة الاضاءة فى الحالتين



شكل (٢٧٨)

احد اجهزة القياس اللونى الكهروضوئى من طراز احادى الخلية

١– قضيب لضبط اضاءة المصباح (المستخدم كمصدر ضوئى) ٢– عدسة

٣– مرشح ضوئى ٤– وعاء العينة ٥– خلية كهروضوئية

٦– مقاومة كهربية للتحكم فى شدة الاضاءة

وحيث ان شدة الضوء النافذ من الوعاء المحتوى على المذيب فقط (I_1) تمثل الضوء الساقط على العينة (I_o) فى معادلة لامبرت – بير . والضوء النافذ منها(I_2) هو (I_t) فى المعادلة لتصبح معادلة لامبرت – بير كما يلى :

$$\text{Log}\ (I_o/\ I_t) = \epsilon CT = \log I_o - \log I_t = \log i_1 - \log i_2$$

والفرق بين القراءاتين يمثل بيانيا على ورق بيـانى لوغـارتمى أو يحـول الى ارقـام عادية ثم يمثل على ورق بيانى عادى .

٣٨٨- ثانيا طريقة تساوى القراءات

وفى هذه الطريقة يوضع المذيب وحده فى الوعاء ثم تؤخذ قراءته من على الجلفانومتر ثم يرفع ويوضع المحلول المراد قياسه وتغير شدة الاضاءة بواسطة اداة تتحكم فى الحاجب حتى يعطى الجلفانومتر نفس القراءة السابق ان اعطها مع المذيب وحده وتكون قراءة تركيز العينة محسوبة من تدريج مرتبط بحركة ضابط الحاجب .

وفى جميع الاحوال تضبط قراءة المذيب فى الطريقتين على الجلفانومتر على الصفر باستخدام مقاومة متغيرة .

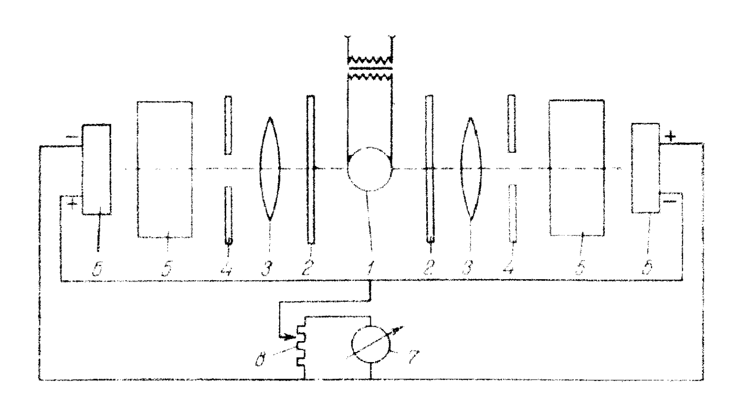
الاجهزة ثنائية الخلايا

Two-Cell Photoelectric Colorimeters

٣٨٩- فكرتها

اكثر الاجهزة الكهربية الضوئية لقياس اللون استخداما عندما تعمل مستقلة هى الاجهزة الضوئية المزودة بخليتين ضوئيتين وتقاس فى هذه الاجهزة شدة حزمتين ضوئيتين بعد مرورهما فى آن واحد خلال المحلول والمذيب ، وتستقبل الخليتان الضوئيتان حزمتى الضوء المختلفتين فى الشدة فتنشأ من جراء ذلك تيارات كهربائية ضوئية مختلفة الشدة تسجل بواسطة الجلفانومتر ، واحيانا يعادل تيار احدى الخليتين مع تيار الخلية الثانية بواسطة وسائل خاصة ، وهنا يلعب الجلفانومتر دور جهاز الصفر ، أى ان ابرته تشير لحظة تعادل التيار الى تدريج الصفر شكل (٢٧٩) .

وتوجد طريقتين لحساب النتيجة باستخدام هذه الاجهزة هما :



شكل (٢٧٩) رسم تخطيطى لاجهزة القياس الكهروضوئية نظام ثنائى الخلية
١- مصباح ٢- مرشح ضوئى ٣- عدسة ٤- حاجب
٥- وعاء العينة ٦- خلية كهروضوئية ٧- جلفانومتر
٨- مقاومة كهربية متغيرة

٣٩٠- طريقة الفرق

وفى هذه الطريقة تؤخذ القراءة للجلفانومتر ممثلة للفرق بين وعائى المذيب والعينة وتعامل رياضيا كما فى حالة الاجهزة احادية الخلايا وتوقع على رسم بيانى لوغارتمى.

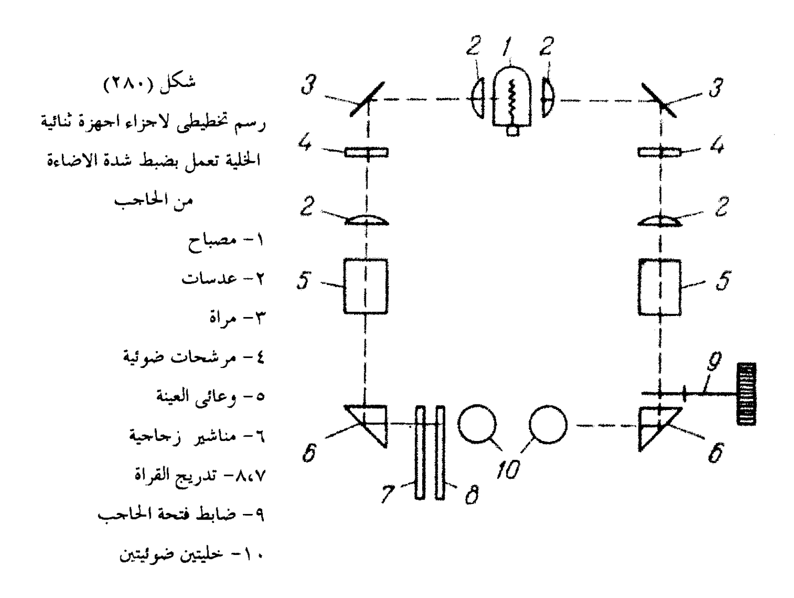
٣٩١- طريقة الصفر

ويتم فيها التحكم فى شدة الاضاءة او وضع مقاومات فى التيار الصادر من الوعاء المحتوى على المذيب حتى يتساوى التيارين الداخلين الى الجلفانومتر وتكون قراءته صفرا ، وفى هذه الحالة يكون التركيز بالنسبة للعينة موضحا على التدريج المتصل بالاداة التى تعمل على تساوى التيارين ، ونعطى لهذه الانواع مثالين من الاجهزة فيما يلى :

٣٩٢- معادلة الإضاءة

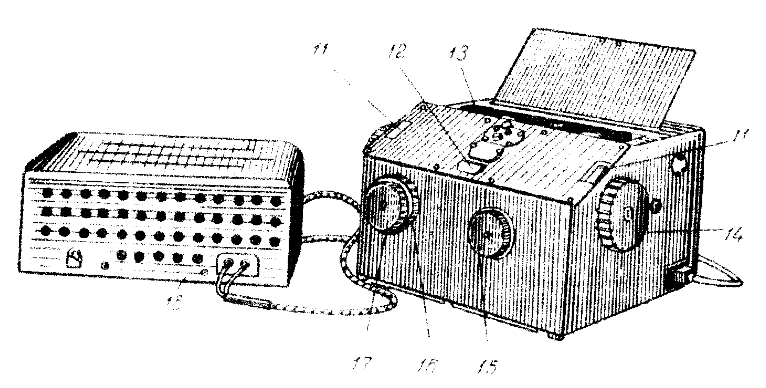
وتتم المقارنة هنا بتغير حزمة الضوء الصادر من العينة او المحلول القياسي بتغير فتحة الحاجب عند تساوى شدة الإضاءة على الموضحين (الخليتين الضوئيتين) يعطى الجلفانومتر قراءة (صفر) وتكون قراءة العينة مسجلة على تدريج يتحرك مع تحريك ضابط الحاجب .

ويمثل شكل (٢٨٠، ٢٨١) رسما تخطيطيا و منظرا عاما لجهاز من هذا النوع، وفيه يتم قياس شدة الضوء بواسطة خلايا ضوئية من السيلينيوم ويعمل هذا الجهاز على مبدا تعادل شدة حزمتين ضوئيتين بواسطة حاجب ذى فتحة .



شكل (٢٨٠)
رسم تخطيطى لاجزاء اجهزة ثنائية الخلية تعمل بضبط شدة الاضاءة من الحاجب

١- مصباح
٢- عدسات
٣- مراة
٤- مرشحات ضوئية
٥- وعائى العينة
٦- مناشير زجاجية
٧،٨- تدريج القراة
٩- ضابط فتحة الحاجب
١٠- خليتين ضوئيتين



شكل (٢٨١) احد الاجهزة التى تعمل بضابط الحاجب من النظام ثنائى الخلية

١١- نافذة القراءة النهائية ١٢- جلفانومتر ١٣- حامل وعاء العينة

١٤- ضابط الحاجب ١٥- مفتاح تغيير المرشح الضوئى

١٦، ١٧- مفتاحى معادلة الصفر ١٨- مثبت للتيار الكهربى

٣٩٣-معادلة التيار

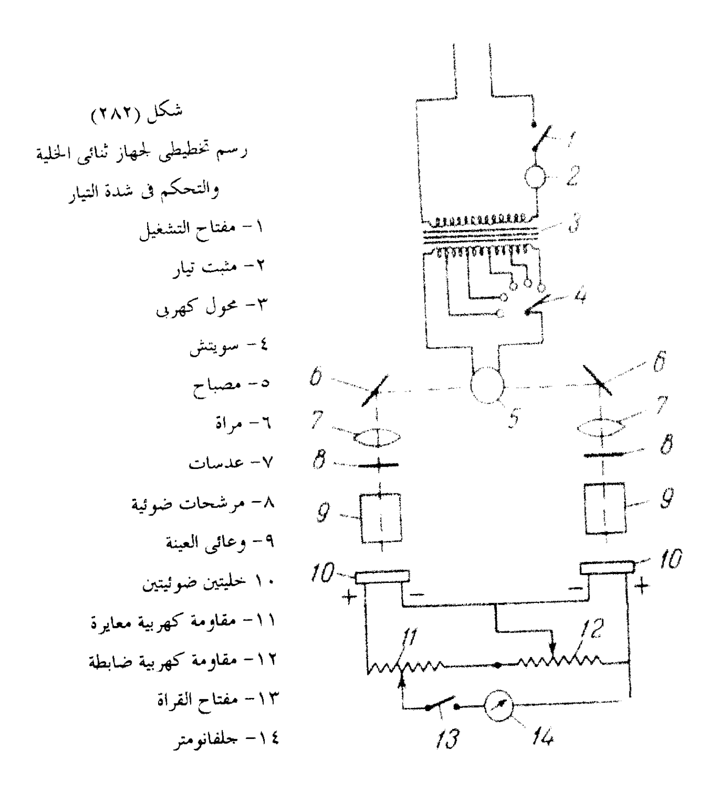
ويتم فيها ضبط الجلفانومتر بواسطة مقاومات متصلة بضابط يحـرك تدريـج مـدون عليه تركيز العينة ، ويوضح شكـل (٢٨٢) رسـما تخطيطيـا مفصـلا لاجـزاء احـد هـذه الاجـهزة ويمثل شكل (٢٨٣) منظرا عاما له.

ويتم تشغيل هذا الجـهاز بالطريقة التالية :

١- يملاء وعائى العينة بالمذيب فقط ويوضعان فى مكانهما من الجـهاز (٩)

٢- يغير وضع مقبض المرشح (٨) لاختيار المرشح المناسب

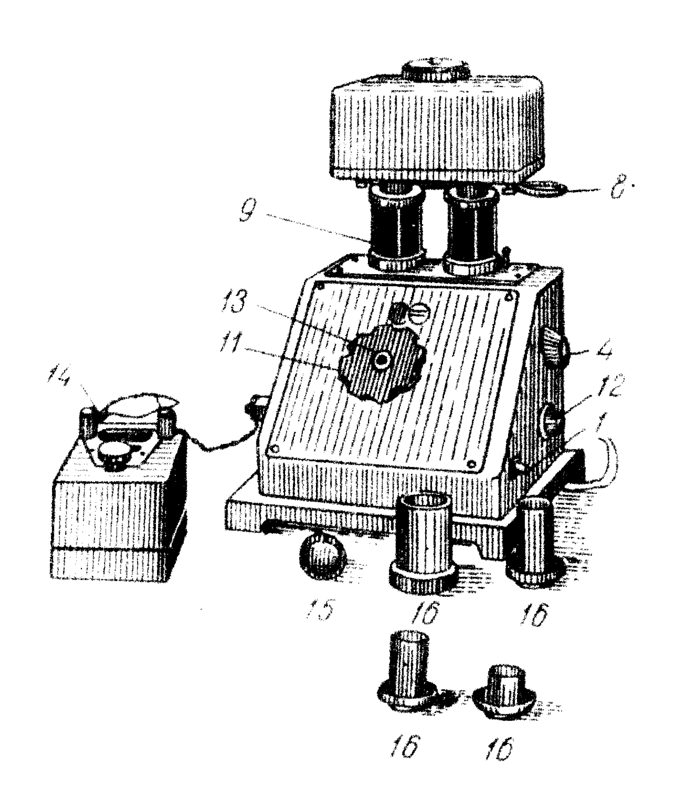
٣- يفتح التيار ويضبط المفتاح رقم (١٢) الذي يحرك مقاومات متغيرة فى دائرة الجلفانومتر حتى يضبط على صفر التدريج



شكل (٢٨٢)
رسم تخطيطى لجهاز ثنائى الخلية
والتحكم فى شدة التيار
١- مفتاح التشغيل
٢- مثبت تيار
٣- محول كهربى
٤- سويتش
٥- مصباح
٦- مراة
٧- عدسات
٨- مرشحات ضوئية
٩- وعائى العينة
١٠ خليتين ضوئيتين
١١- مقاومة كهربية معايرة
١٢- مقاومة كهربية ضابطة
١٣- مفتاح القراة
١٤- جلفانومتر

٤- يملا احد وعـائى العينـة بـالمحلول القياسـى او العينـة ويوضـع فـى مكانـه فيلاحظ تغير قراءة الجلفانومتر بسبب امتصاص العينة لجـزء مـن الضـوء فيتغـير جـهد التيار بين طرفى الجلفانومتر .

٥- يعاد ضبط الجلفانومتر علـى صفر التدريـج عـن طريـق المفتـاح (١١) المتصـل بتدريج يمثل قراءة الجهاز .

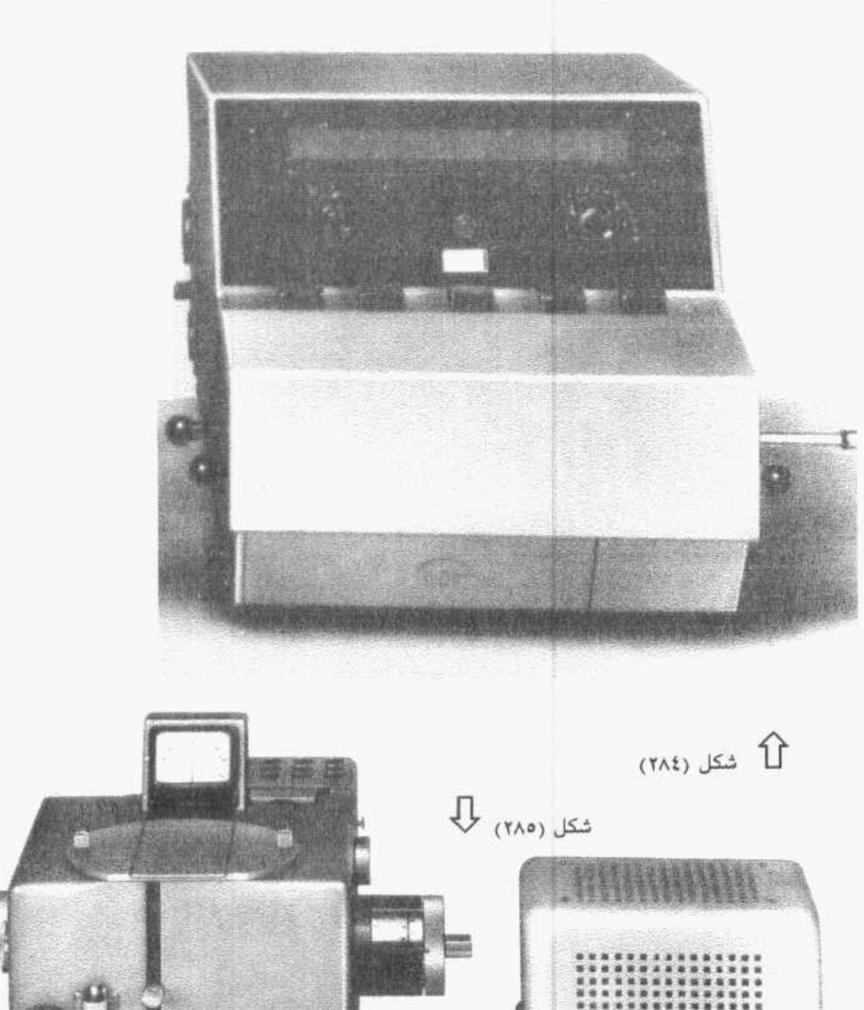


شكل (٢٨٣)

احد اجهزة القياسات اللونية الكهروضوئية من النوع ثنائي الخلية
ويعمل بنظام ضبط التيار

١- مفتاح التشغيل ٤- مفتاح اختيار التيار (سويتس) ٨- حامل تغيير المرشح الضوئى
٩- حامل وعاء العينة ١١ - مفتاح ضبط المقاومة الكهربية ١٢- مفتاح معادلة المقاومة
١٤- الجلفانومتر ١٥ - مرشح ضوئى ١٦- مغامير

وهناك انواع متقدمة من هذه الاجهزة تعطى القراءة بدقة وتعمل بمصادر ضوئية قوية مثل مصباح الزئبق وتكون مرشحاتها الضوئية ايضا من الزئبق شكل (٢٨٤) كما يوجد اجهزة من النوع الثنائى يعمل بمرشحات ضوئية دقيقة ومعد باوعية عينات ذات احجام ميكرولترية تصلح لمختلف القياسات شكل (٢٨٥) .



⇧ شكل (٢٨٤)

⇩ شكل (٢٨٥)

الموضوع الخامس

اساليب القياسات الضوئية الطيفية

SPECTROPHOTOMETERY

٣٩٤-مقدمة

لا تختلف اساليب القياسات الضوئية الطيفية عن تلك الاساليب اللونية السابقة الا فى كون الثانية تقيس عند الاطوال الموجية الواقعة فى منطقة الطيف المنظور واما الاولى فتقيس عند اطوال موجية تقع فى مناطق اوسع ، غالبا ما تشتمل منطقة الاشعة فوق البنفسيجية والمنظور والقريبة من تحت الحمراء وتحت الحمراء ، ومعنى ذلك ان القياسات الطيفية تشتمل فى داخلها القياسات اللونية ولكن العكس ليس صحيحا ، كما ان اجهزة القياس الطيفية يمكنها ان تعمل عمل اجهزة القياس اللونية تماما ولكن العكس ليس صحيحا ايضا .

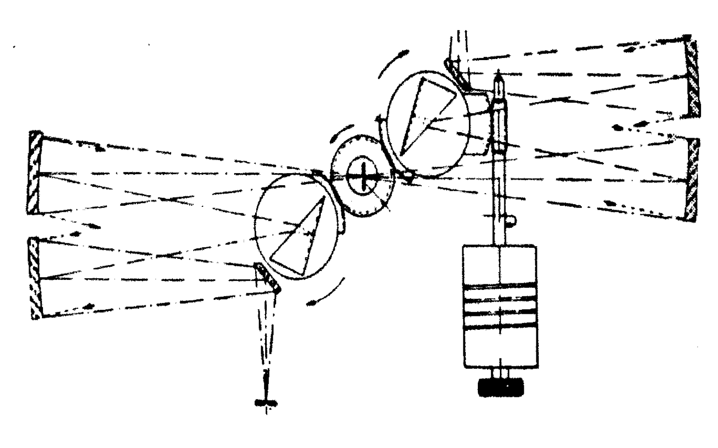
او بمعنى اخر فان القياسات Spectrophotometery يمكن بها قياس المواد فى المحاليل الملونة وغير الملونة على السواء وليس سمة اختلاف جوهرى بين الاسلوبين إلا فى تصميم اجهزتها حيث تمتاز اجهزة القياس الطيفية بأنها ادق كما انها لا تعمل بالمرشحات كنظم ضوئية لاعطاء ضوء موحد الطول الموجى ولكن تستخدم الناشير أو محزوزات الحيود .

وكلمة Spectrophotometery كلمة مركبة من كلمتين الأولى : Spectrometer ومعناها (الباعث الطيفى أو المطياف) وهو جهاز يعمل على انبعاث خطوط ضوئية ذات طول موجى معين ، وعندما يستخدم فى جهاز

Spectrophotometery انمـــا يعنـــى ذلـــك النـــوع مـــن المطـــاييف المســـماه Monochromator أو الباعث الطيفى الموحد (موحـد الطيـف) إذ يعطـى حسـب الحاجة ضوءا ذا طول موجى خاص ، ولا يسمح بغـيرة مـن الاطـوال الموجيـة بـالمرور ، وهو يعطى الاطوال موضحة على تدريج بالنانومتر (أو المiلليميكرون) nM أو mμ بالانجسترم (Å) شكل (٢٨٦) ، (٢٨٧) .

والثانية : Photometer ومعناها مقياس شدة الضوء ، وهو جهاز يقيس كثافة الشعاع الضوئى ويستخدم فى Spectrophotometery لقياس كثافة الشعاع الضوئـى ذى الطول الموجى المعروف المنبعث من Spectrometer بعد مروره على العينة المـراد تحليلة .

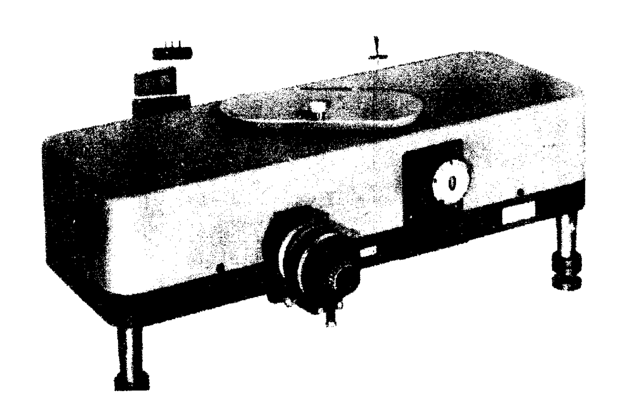
وعلـى ذلـك فـإن جـهاز Spectrophotometer عبـارة عـن جـهازى : Spectrometer و Photometer يعملان معا .



شكل (٢٨٦)

رسم تخطيطى لباعث الطيف (المطياف)

Single & Double Mirror- Monochromators



شكل (٢٨٧) منظر عام للمطياف

اجهزة القياس الطيفية
SPECTROPHOTOMETERS

٣٩٥-مقدمة

عادة ما يعد جهاز واحد من هذه الاجهزة للقياس فى منطقة اطوال موجية محدودة ، وذلك لضمان الدقة ، وايضا يرجع ذلك لاسباب فنية اهمها عاملان :

العامل الأول

انه للحصول على فصل دقيق بين موجات الاطوال الموجية تستخدم انواع متقدمة جدا من محزوزات الحيود الزجاجية ، ومعنى ذلك ان المحزوز يجب ان يتحرك مسافة كبيرة عندما يراد اسقاط الاطوال الموجية المختلفة على العينة . وقد تصل هذه المسافة والتى غالبا ما تكون مسافة زاوية الى درجة لا يمكن معها زيادتها فيتوقف عمل الجهاز عند هذا الطول الموجى .

ان خصائص الأطوال الموجية المختلفة تتطلب ان تكون اجزاء الجهاز مـن مـواد لا تدخل هذه الاطوال الموجية ضمن طيف امتصاصها ويسـتحيل وجـود مـواد تصنـع منـها النظم الضوئية فى الجهاز لا يكون لها امتصاص عند منطقة اطـوال موجيـة علـى مـدى المناطق الاربع التى تعمل فيها اجهزة القياسات الطيفية .

ولهذا السبب عادة ما يسمى الجهاز باسم منطقة الطيف التى يقيس فيـها والتـى قد تكون منطقة واحدة أو اكثر .

فيسمى الجهاز الذي يقيس فى منطقة طيف الاشعة فوق البنفسجية مـن ١٩٠ الى ٤٠٠ نانومتر UV - Spectrophotometer والجهاز الذى يقيس فى المنطقة مـن ١٩٠ الى ٣٠٠٠ نانومتر باسم UV-Visible - NIR - Spectrophotometers والاجـهزة التـى تقيـس فـى منطقـة الاشعـة الحمـراء مـن ٧٠٠ الى ١٠٠ الـف نانومـتر IR- Spectrophotometers

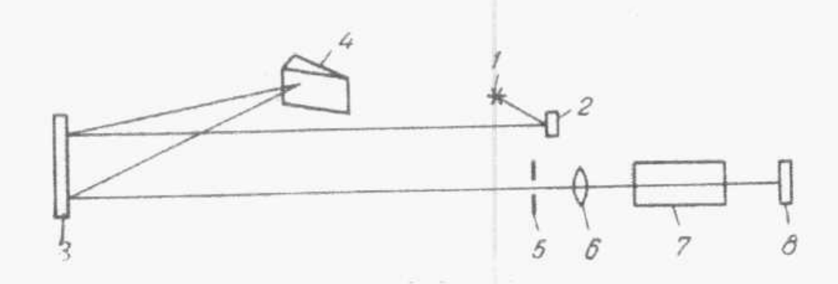
و يوجد من هذه الاجهزة الأنواع التالية :

الاجهزة التى تعمل فى منطقة الضوء المنظور
Visible- Spectrophotometers

٣٩٦-فكرة عملها

يستخدم فى هذه الأجهزة منشور من الزجاج او الكوارتـز كمفـرد ضوئـى (نظـام ضوئى) ويمكن لهذه الأجهزة ان تقيس ايضا جـزء مـن منطقـة فـوق البنفسـجية شكـل (٢٨٨) ويعمل هذا النوع من الاجـهزة بنفس نظـام اجـهزة Photometers السـابق

شرحها سوى ان موحـــــد الضوء فيها يكون المنشور وليس المرشح شكـل (٢٨٩) و (٢٩٠) ويوجد نوع من هذه الاجهزة يعمل بمرشح زئبقى ويستخدم مع هذه النوعية مـن الاجهزة الخلايا الضوئية العادية او متعددة الطبقات .

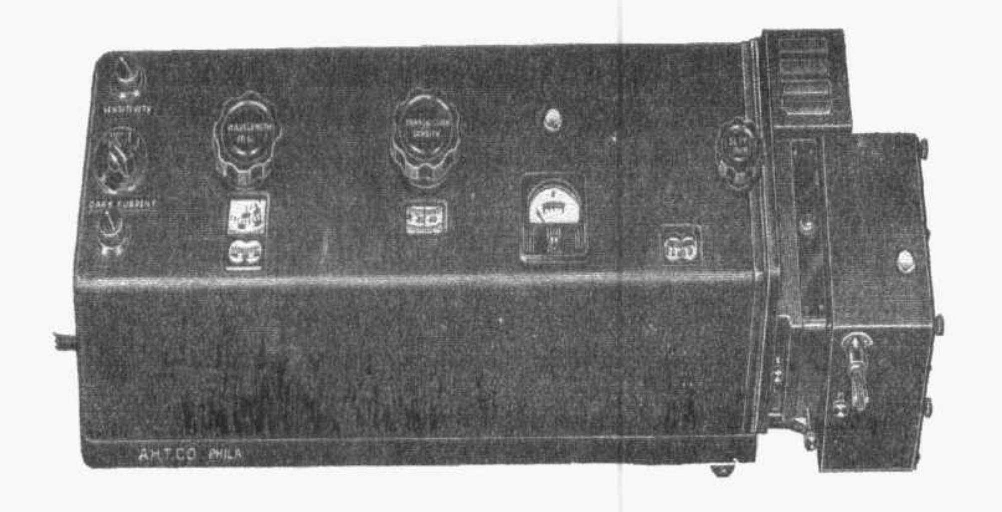


شكل (٢٨٨) رسم تخطيطى لاجهزة قياس طيفى تعمل بالنشور الزجاجى



شكل (٢٨٩)

جهاز طيفى يعمل بمنشور زجاجى



شكل (٢٩٠) جهاز قياس طيفي يعمل بمنشور من الكوارتز

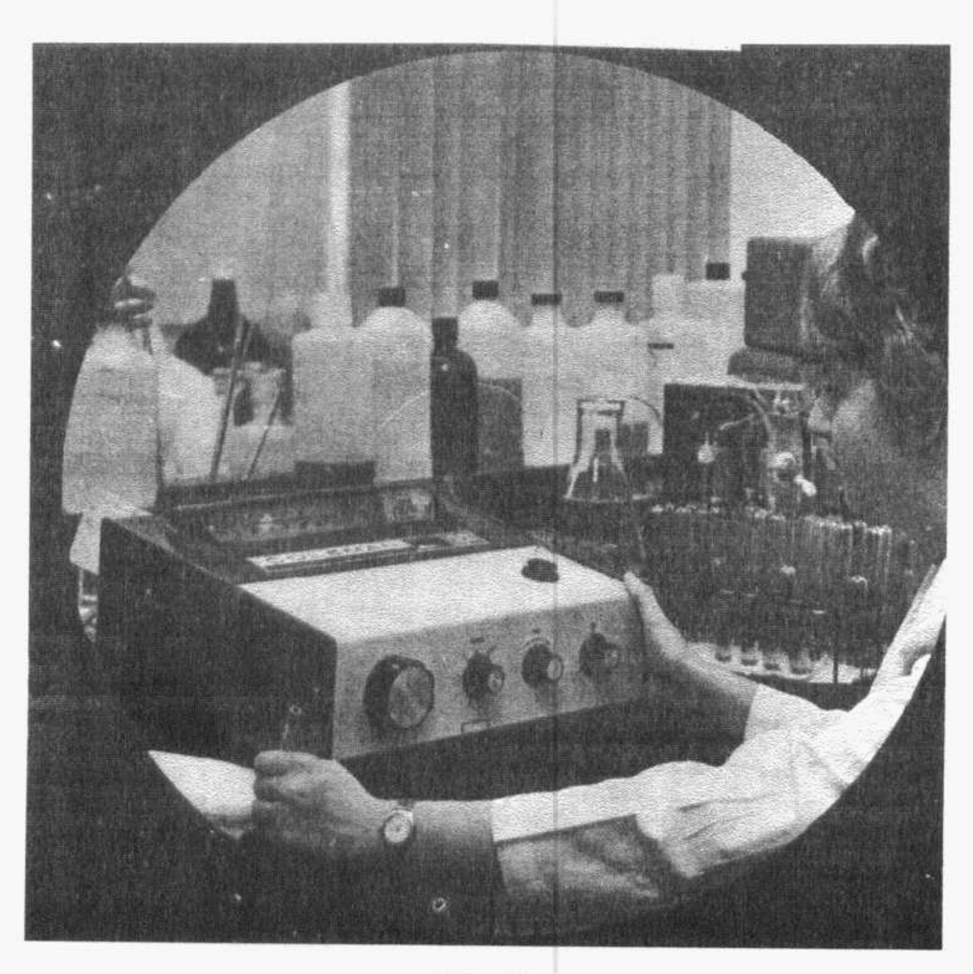
و يوجد الان انواع من هذه النوعية من اجهزة القياس الطيفية صممت بحيث تعطى تحليلات ادق و تناسب طرق كثيرة و يمكنها تقدير المركبات فى عينات صغيرة جدا تبلغ ٧ ميكرولترات ، كما انها اصبحت صغيرة الحجم سهلة النقل و الاستعمال كما تبدو فى شكل (٢٩١) .

اجهزة تعمل فى منطقة فوق البنفسجية
Ultraviolet Spectrophotometers

٣٩٧ - فكرة عملها

لا تختلف هذه النوعية من الاجهزة عن النوع الاول الذي يقيس فى منطقة الضوء المنظور الا فى كونها تعتمد على محزوز الحيود كمفرد للضوء بدلا من المنشور وهى على ذلك تقوم بنفس عمل الاجهزة السابقة بالاضافة الى كونها تعمل فى منطقة

فوق البنفسجية ،و تعتبر هذه الاجهزة تطويرا لاجهزة النوع الاول أو الجيل التالى لـه وغالبا ما تسمى باجهزة القياس الطيفى فى الضوء المنظور وفوق البنفسجى .



شكل (٢٩١)

انواع متقدمة صغيرة الحجم سهلة الاستعمال من اجهزة القياس الطيفية فى منطقة الضوء المنظور

٣٩٨ - المصادر الضوئية

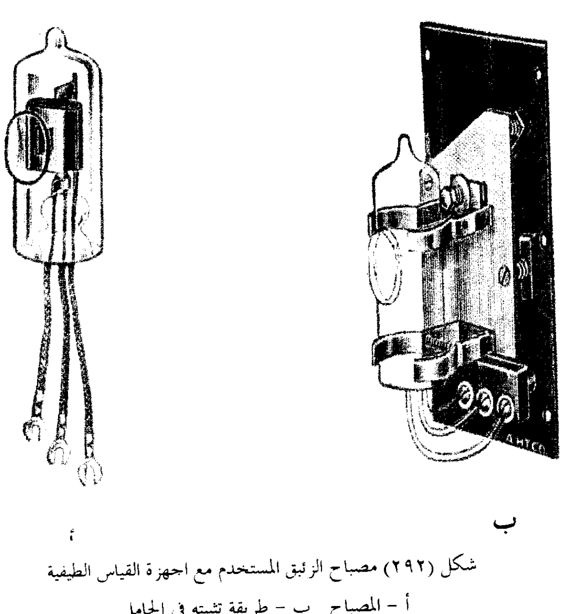
نظرا لان هذه الاجهزة تعمل فى منطقة الرؤية و الفوق بنفسجية لذا هـى تحتـوى على نوعين من المصادر الضوئية غالبا ما يكون فيها مصباح للمنطقة فوق البنفسجية مثل مصباح الديوتريم الذى يعطى ضوءا فـى الاطـوال مـن ٢٠٠ - ٣٥٠ نانومـتر ، ومصبـاح للضوء المنظور مثل مصباح الهالوجين ويعطى ضوءا فى الاطوال من ٢٩٠ - ٥٨٠ نانومتر او مصباح التنجستين ويعطى ضوءا فى الاطوال من ٣٢٥ - ٢٥٠٠ نانومتر .

وفى بعض الانواع يستخدم مصدر واحد ليعطى اطوالا لكلا المنطقتين مثـل مصبـاح الزئبق ومصباح الزينون الذين يعطيان اطوال من ١٩٥ - ٨٠٠ نانومتر .

ومصباح الزئبق شكل (٢٩٢) عبارة عن انبوبة من الزجاج او الكوارتـز يوجـد بـها كمية من الزئبق توصل ككاثود ويصنع الانود من الحديد او الجرافيت وعندما يمر التيار الكهربى ترتفع درجة حرارة الزئبق عند نقطـة التحامـه ويـؤدى هـذا الى تبخـر الزئبـق وعندما تصطدم الالكترونات المارة مع التيار بذرات الزئبق الموجـودة فـى البخـار تتوهـج معطية ضوءا اخاذا .

٣٩٩ - موحد الضوء

فى هذه الاجهزة تستخدم محزوزات الحيود بانواعها المختلفة وهـى تـتراوح بـين محزوزات الحيود التـى تحتـوى علـى ٦٠٠٠ خـط فـى السـنتيمتر و ١٤٤٠٠ خـط فـى السنتيمتر .



ب أ

شكل (٢٩٢) مصباح الزئبق المستخدم مع اجهزة القياس الطيفية
أ - المصباح ب - طريقة تثبيته فى الحامل

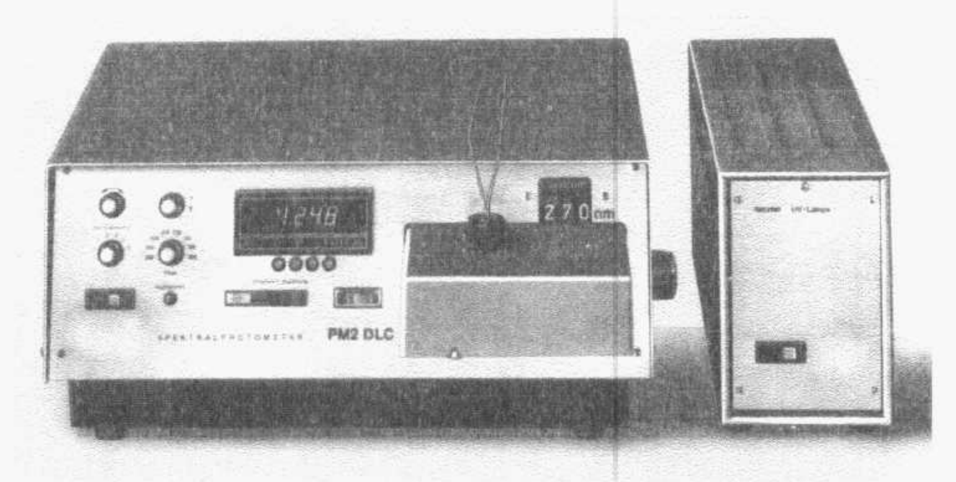
٤٠٠- مظهرها العام

تطورت هذه النوعية واصبحت اكثر دقة واسهل استعمالا فاصبحت منها انواع تعمل بالشعاع المزدوج لزيادة الدقة وفيها يمر الشعاع على العينة مرتين وبالتالى يمكنه قياس التركيزات المنخفضة جدا شكل (٢٩٣) وانواع ذات موضحات رقمية شكل (٢٩٤) وانواع تقوم باظهار التركيز مباشرة شكل (٢٩٥) وانواع تعمل على عدة عينات فى وقت واحد شكل (٢٩٦) .



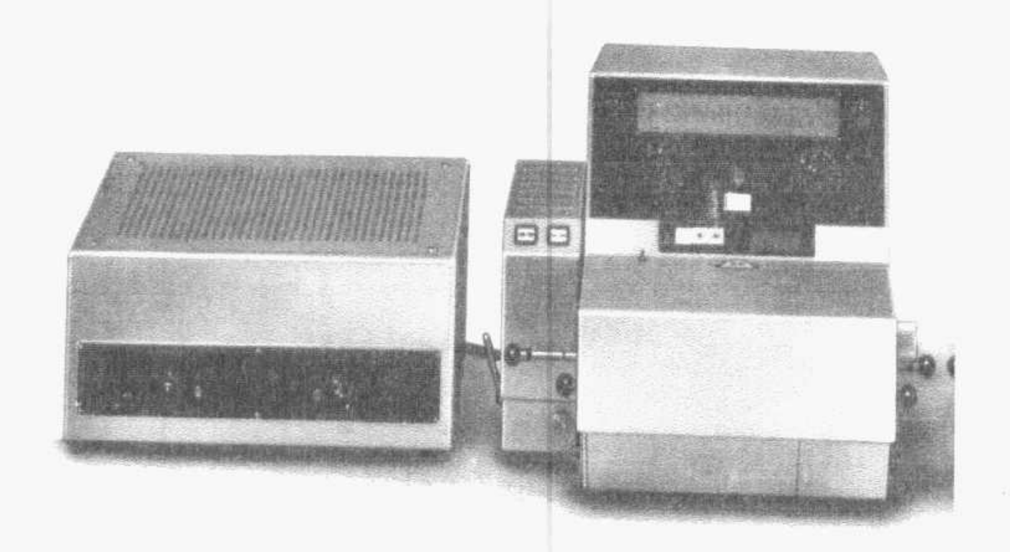
شكل(٢٩٣)

جهاز طيفى يعمل بالشعاع المزدوج ويمكنه تقدير التركيزات المنخفضة جدا



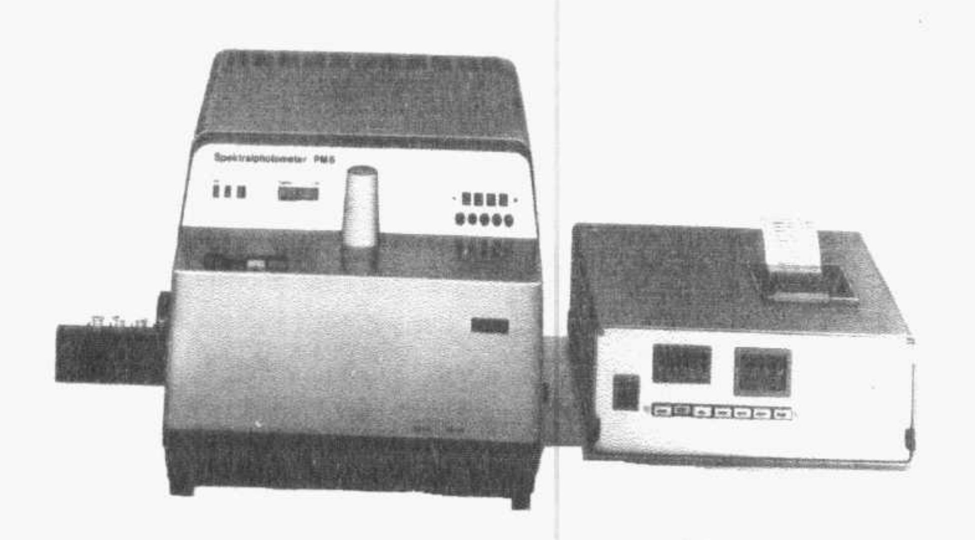
شكل (٢٩٤)

جهاز طيفى يعرض الاطوال الموجية و الامتصاص و التشتت على شاشات رقمية



شكل (٢٩٥)

جهاز طيفى يعرض تركيز العينات مباشرة



شكل (٢٩٦)

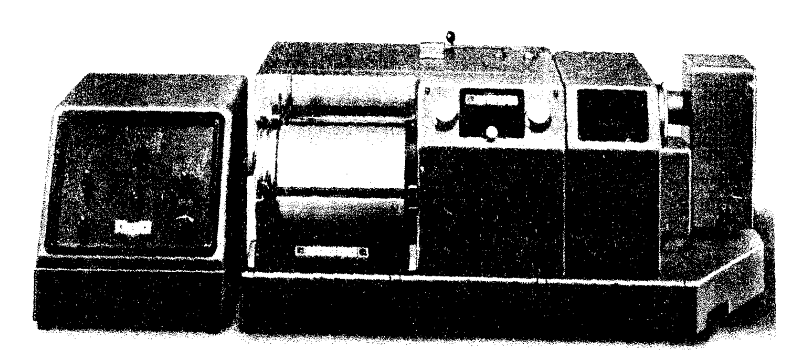
جهاز طيفى يتسع لعدة عينات فى وقت واحد

الأجهزة واسعة المدى

UV-V-NIR-SPECTROPHOTOMETERS

٤٠١ - تركيبها و عملها

تعمل هذه الاجهزة فى مدى واسـع مـن الاطـوال الموجيـة مـابين ١٩٠ الى ٣٠٠٠ نانومتر، وبالتالى هى تقوم مقام جهازين او ثلاثة و تحتوى بالطبع على اكثر من مصـدر ضوئى غالبا ما يكون مصباح الديوتريوم و مصبـاح التوهـج العـادى ذو الفتيـل ، و قـد يكون موحد الضوء فى هذه الاجهزة انواع من المناشير ، منها منشور الكوارتـز و منشـور الفلوريت ، و تعتبر هذه النوعية من الاجهزة اجيالا متقدمة من اجهزة القياس الطيفى و تتمتع بدقة عالية و بعضها يعمل بنظام ثلاثى الشعاع او على الاقل ثنائى الشعاع وهو نظام يتيح مرور شعاع القياس فى العينة مرتين او ثلاثة ممـا يمكـن الجهـاز مـن قيـاس الاثار الضيلة فى العينات شكل (٢٩٧)..



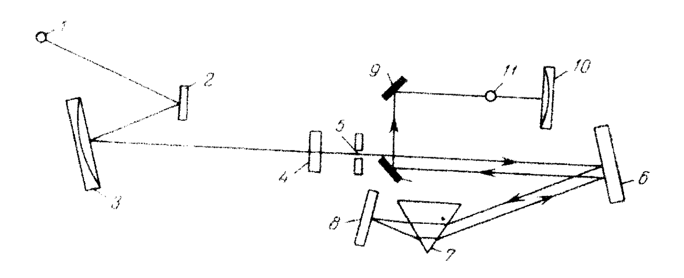
شكل (٢٩٧)

جهاز قياس طيفى واسع المدى

اجهزة القياس فى منطقة تحت الحمراء
IR-SPECTROPHOTOMETERS

٤٠٢ - تركيبها

وهى اجهزة تعمل فى منطقة الاشعة تحت الحمراء وفى شكل (٢٩٨) رسما تخطيطيا لاجزاء هذه الاجهزة .



شكل (٢٩٨)

رسم تخطيطى لاجهزة القياس فى منطقة تحت الحمراء

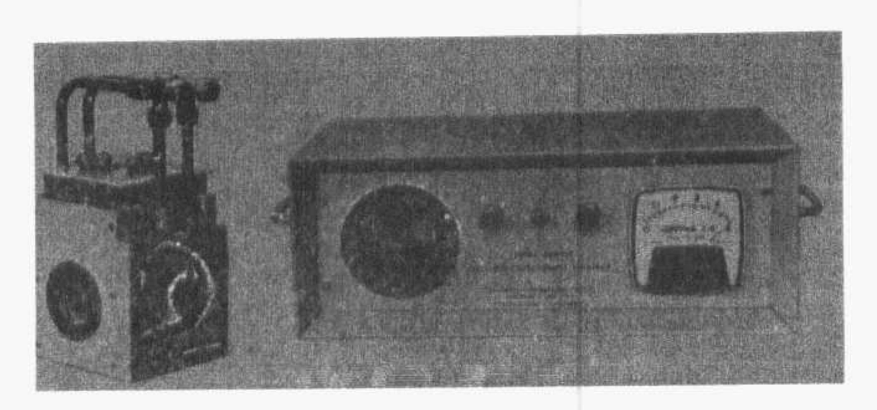
١ - مصدر ضوئى ٢، ٣، ٦، ٨، ٩، ١٠- مرايا ٤ - وعاء العينة

٥ - حاجب ٧ - منشور ١١ - موضح

المصدر الضوئى للاشعة تحت الحمراء فى بعض هذه الجهزة من Silica resistor ويسخن بواسطة تيار كهربى قوة ٧-٨ امبير ، وتصل درجة حرارته الى ١٣٠٠ - ١٤٠٠ مم ، و فى بعضها يكون من قضيب من كربيد السيلكون ويخرج الشعاع من المصدر الضوئى فيوجه بواسطة المرايا الى محلول العينة فى وعاء خاص (Cuvette) فيمر فيه وينفذ الجزء غير الممتص من خلال ثقب ضيق من الحاجب حيث يعكس بواسطة مرآة ترجيه الى منشور زجاجى فى نهايته مرآة تعيد امرار الشعاع فى المنشور مرة اخرى ، فيعاد توجيه الشعاع بواسطة المرايا حيث يجمع على الموضح

ثم يكبر بواسطة مضخم مناسب ثم يغذى به المسجل الذي يعطى رسميا بيانيا عن تركيز المادة الماصة للشعاع عند الاطوال الموجية المختلفة .

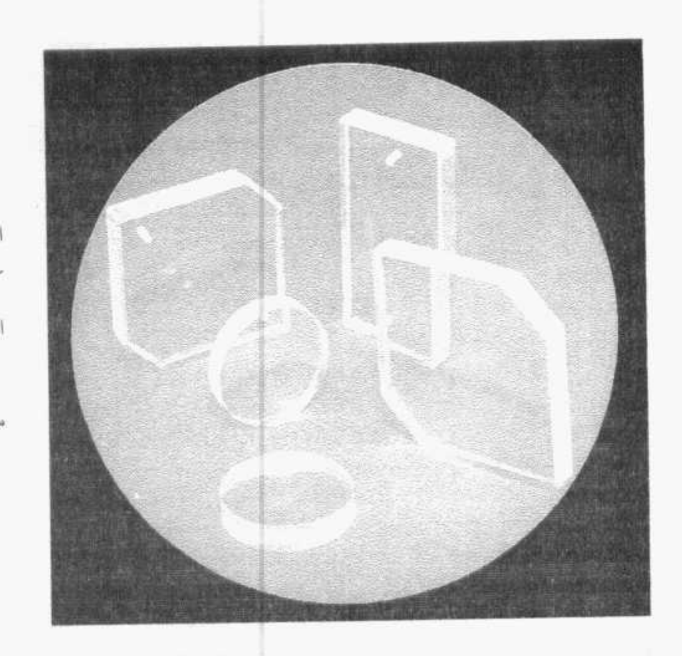
ونظرا لان الاشعة تحت الحمراء اشعة حرارية لذلك هى تؤثر على العينة اثناء القياس برفع حرارتها فيقلل ذلك من دقة التحليل ، لذلك تستخدم مبردات مع الجهاز بحيث تضبط درجة حرارة العينة عند مستوى ثابت اثناء التحليل شكل (٢٩٩).

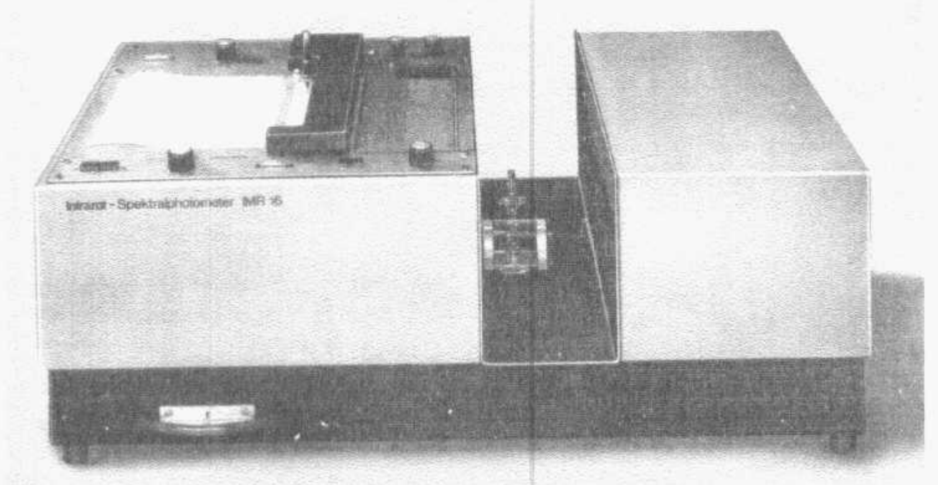


شكل (٢٩٩) اجهزة تبريد تعمل مع الاجهزة الطيفية فى منطقة تحت الحمراء

ويختلف جهاز IR- Spectrophotometer عن بقية اجهزة Spectrophotometers الاخرى التى تعمل فى منطقة فوق البنفسيجية أو المرئية أو القريبة من تحت الحمراء فى ان الاجزاء الضوئية بـه تصنع من فلوريد الليثيوم أو كلوريد الصوديوم أو بروميد البوتاسيوم شكل (٣٠٠) ، وذلك لان المواد التى تصنع منها هذه الاجزاء فى الاجهزة الاخرى تصنع عادة من الزجاج والكوارتز وهذه المواد تمتص الاشعة تحت الحمراء و يوضح شكل (٣٠١) منظرا عاما لأحد هذه الأجهزة.

شكل (٣٠٠)
اوعية و مناشير من كلوريد الصوديوم النقى تستخدم مع الاجهزة التى تعمل فى منطقة تحت الحمراء





شكل (٣٠١) منظر عام لجهاز قياس طيفى فى منطقة الاشعة تحت الحمراء

ويمكن التغلب على هذه المشكلة بالنسبة للمرايا بطلائها بطبقة من معدن الالومنيوم . اما الاجزاء المنفذ فتصنع من مواد مختلفة حسب الطول الموجى كما فى الجدول (١٥)

جدول (١٥) الاجزاء المصنوع منها النظم الضوئية والاطوال الموجية التى تصلح لها من منطقة الاشعة تحت الحمراء .

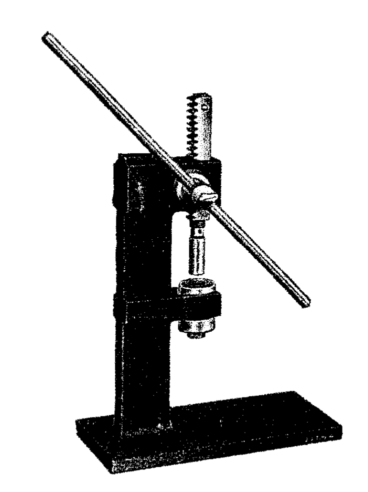
المادة التى تصنع منها	مدى الاطوال الموجية التى تعمل فيها بالنانومتر
نوع خاص من الزجاج	٧٥٠ – ٢٥٠٠
فلوريد الليثيوم	٢٠٠٠ – ٥٥٠٠
كلوريد الصوديوم	٢٨٠٠ – ١٥٤٠٠
بروميد البوتاسيوم	١٥٠٠ – ٢٥٠٠٠

وتصنع اوعية العينات فى هذه الاجهزة من فلوريد الليثيوم او كلوريد الصوديوم النقى وبالتالى فلا يمكن بواسطته تحليل المواد وهى فى صورة محاليل مائية وانما تستخدم المحاليل التى تتكون من المواد العضوية الذائبة فى مذيبات غير الماء مثل رابع كلوريد الكربون والكلوروفورم وغيرها اما المواد التى لا تذوب فى هذه المذيبات فيمكن تحليلها بعمل فيلم جاف منها بكبسها فى مكبس خاص شكل (٣٠٢) وهو يعطى ضغطا يصل الى ٢٥ طن على سنتيمتر مربع .

يخلط مسحوق المادة المراد تحليلها الناعم جدا مع مثل وزنه تقريبا من كلوريد الصوديوم او البوتاسيوم النقى جدا ويوضع فى وعاء خاص من الصلب شديد الصلابة حيث يتكون من ظرف يتحرك فيه مكبس اسطوانى (مغمار) ويثبت الظرف فى جانب المكبس السفلى وتوضع فيه العينة المخلوطة مع كلوريد الصوديوم أو البوتاسيوم ويوضع عليها المغمار الذى يتصل بالطرف الاخر للمكبس ثم يضغط عليه حتى تصير

العينة وكأنها قرص مبطط شفاف وتستخدم فى التحليل حيث يمر من خلالها الشعاع الضوئى ثم بقية اجزاء الجهاز .

ويجب ملاحظة ان كافة اوعية العينات المستخدمة مع اجهزة القياس فى منطقة تحت الحمراء لا تنظف بالماء بل باستخدام رابع كلوريد الكربون

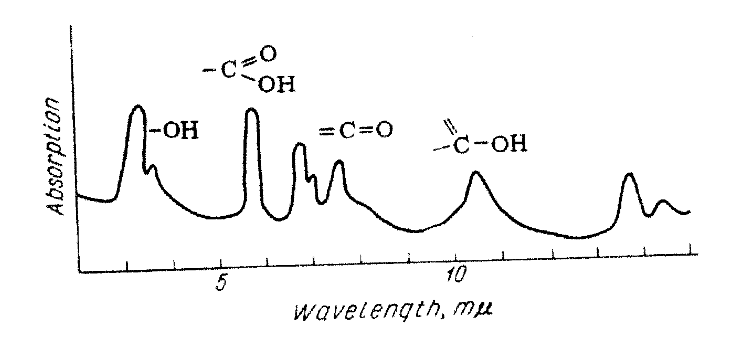


شكل (٣٠٢) مكبس عينات

ويسمى هذا الجهاز السابق شرحه من اجهزة القياس فى المنطقة تحت الحمراء بالجهاز مفرد الشعاع وذلك لان شعاعا واحد فقط هو الذي يقاس بعد مروره بالعينة . ولكن هناك انواع اخرى من هذه الاجهزة مزدوجة الشعاع حيث يمر شعاعان من المصدر الضوئى احدهما على العينة والاخر على وعاء اخر يحتوى على المذيب المستعمل فى اذابة العينة ويمر كل شعاع منهما على نفس المراحل السابقة حيث يتم قياس الفرق بين التيار الكهربى الناتج من كل خط منهما .

وتتميز اجهزة القياس الطيفية فى منطقة الاشعة تحت الحمراء بانها قادرة على اعطاء ايضاح ليس فقط عن الكشف الوصفى والكمى للمركبات العضوية ولكن ايضا تعطى التركيب البنائى للمجموعات الكيميائية فى الجزئ ، حيث انها تعطى تركيز وامتصاص هذه المجموعات عند الاطوال الموجية الخاصة بكل منها .

وفى الشكل (٣٠٣) رسما لجزء من طيف الاشعة تحت الحمراء التى يقيسها الجهاز موضحا عليه مناطق امتصاص بعض المجموعات الكيميائية .



شكل (٣٠٣)

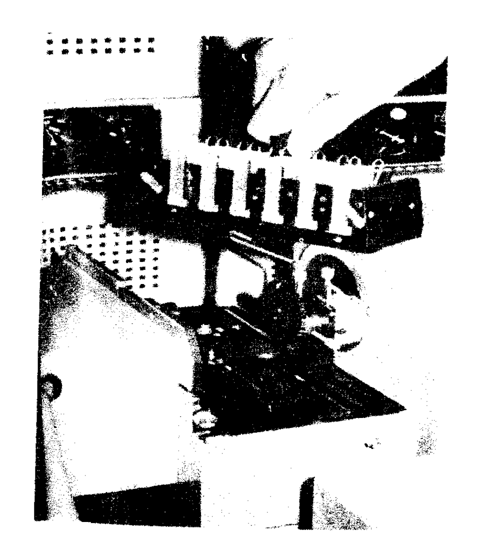
منحنى امتصاص الحمض الدهنى الستياريك باستخدام جهاز قياس طيفى فى منطقة الاشعة تحت الحمراء و يظهر فيه قمم الامتصاص للمجموعات الكيميائية فى الحمض

٤٠٣ -التحليلات الضوئية الأتوماتيكية

ادخلت نظم التحليلات الضوئية ضمن برامج اتوماتيكية بحيث يمكن اعداد العينات و تحليلها اتوماتكيا و تسجيل النتائج على مسجلات ترسم عليها منحنيات القياس المختلفة و يمثل شكل (٣٠٤) ، (٣٠٥) ، (٣٠٦) ، (٣٠٧) بعض هذه النظم و يمثل شكل (٣٠٨) نظاما اتوماتيكيا متكاملا للقياسات الطيفية واسعة المدى.

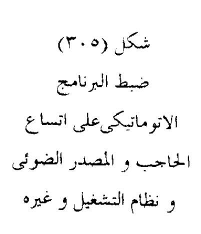
٤٠٤-ضبط وتشغيل اجهزة Spectrophotometers

سوف نتناول مثالا لعملية ضبط وتشغيل اجهزة القياس الطيفية بتوضيحها على احد انواعها وهو UV - Visible - NIR - Spectrophotometer من طراز ACTA بالنظر الى الجهاز الذي يتكون من ثلاثة اقسام منفصلة يمكن اجمال ما يتطلب ان يقوم مستخدم الجهاز بضبطه قبل العمل فيما يلى .

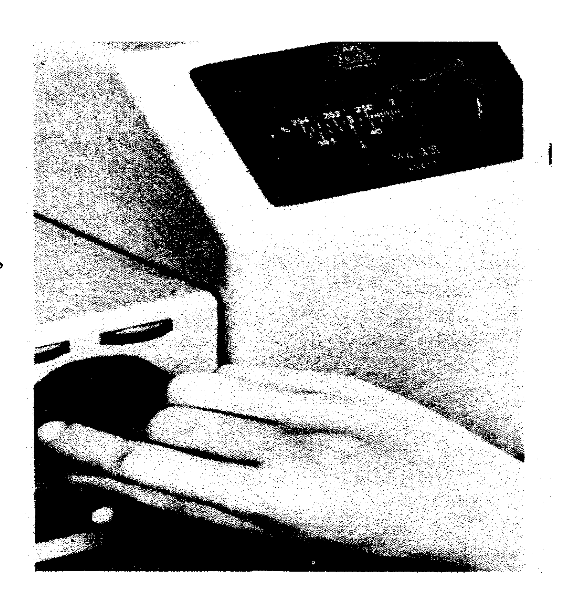


شكل (٣٠٤)
وضع مجموعة من العينات في
مناول العينات التوماتيكي

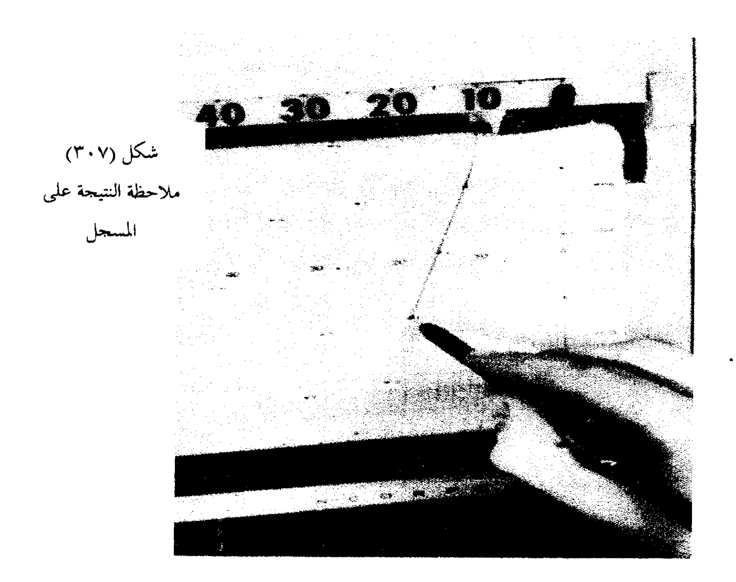




شكل (٣٠٥)
ضبط البرنامج
الاتوماتيكي على اتساع
الحاجب و المصدر الضوئي
و نظام التشغيل و غيره



شكل (٣٠٦)
ضبط الطول الموجى لكل
قياس مطلوب



شكل (٣٠٧)
ملاحظة النتيجة على
المسجل

(١) يوصيل التيار الكهربى للجهاز ، بجذب مفتاح التشغيل الى الامام للامداد بالطاقة، مع ملاحظة انه فى حالة التشغيل يضيءالمبين الذي فى المفتاح باللون الاحمر

(٢) يضبط مفتاح اختيار المصدر الضوئى على الوضع المطلوب اما على مصباح الديوتيريوم أو مصباح التنجستين او على الوضع الذي يجعل الجهاز يقوم تلقائيا باختيار المصباح المناسب حسب الطول الموجى الذى يظهر فى النظام الضوئى .

(٣) يشغل مصباح الاضائة المستخدم ، مع ملاحظة انه فى حالة اختيار مصباح الديوتيريوم يجب تسخينه اولا قبل الاشعال بحوالى ربع ساعة على الاقل بوضع مفتاح تشغيلها على الوضع تسخين (warm up).

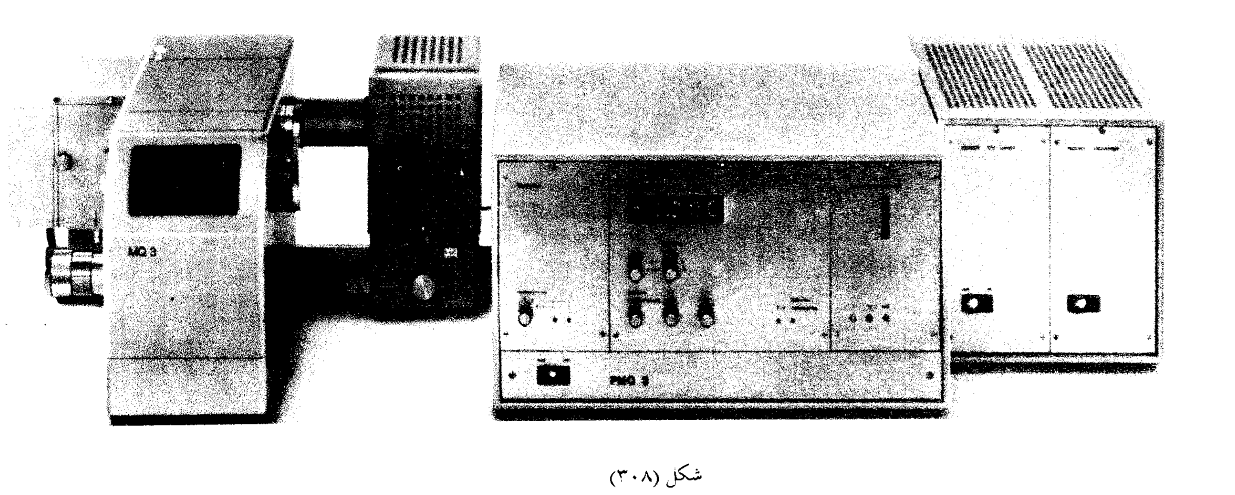
(٤) ملاحظة هل المصباح مضئ ام لا بالنظر الى فتحة فى الجهاز لمراقبة الضوء الصادر من اللمبة المستخدمة .

(٥) تحديد برنامج العمل على الحاجب فى وضع الضبط اليدوى أو الضبط التلقائى حسب الحاجة .

(٦) تحديد فتحة الحاجب بالاتساع المطلوب

(٧) ضبط مفتاح منطقة الضوء التى سوف يعمل عندها الجهاز على المنطقة المطلوبة نظرا لان الجهاز يعمل فى مناطق ثلاث هى (القريبة من تحت الحمراء والمنظور وفوق البنفسجية) .

(٨) ضبط مفتاح حساسية الاشعة (NIR)فى حالة العمل فى هذه المنطقة



شكل (٣٠٨)

نظام متكامل اتوماتيكي للقياسات الطيفية واسعة المدى يقيس من الطول الموجـــى ١٨٠ الى ٣٠٠٠ نـانومتر ويغطى المنطقة فوق البنفسجية و المنظورة و القريبة من تحت الحمراء و يستخدم عدة انواع من المصادر الضوئية وعدة انواع من موحدات الضوء و الموضحات .

(٩) ضبط حساسية مكبر الضوء فى حالة العمل فى منطقة (UV - Visible)

(١٠) ضبط الطول الموجى المطلوب فى حالة العمل يدويا

(١١) ضبط المفتاح الخاص بجعل الشعاع الذي يمر علــى العينـة مفـرد أو مـزدوج حسب الحاجة ، مع ملاحظة ان الشعاع المفرد يستعمل فى حالة ضبط الحاجب يدويـا ، وفى مناطق (Visible) (UV) فقط ، اما المزدوج فيستعمل فى حالـة ضبـط الحاجب تلقائيا ، وعند قياس التشتت فقط .

(١٢) ضبط مفتاح خاص بعدد الارقـام التـى سـوف توضـح علـى الشاشـة ، ولـه وضعان اما ان يعطى خمسة ارقام (× × × × ×) وهذا الوضع مناسب فى حالة قياس الامتصاص من 0.0000 الى 1.2000 أو قياس التشتت من 000.00 الى 120.00 أو يعطى اربعة ارقام (× × × ×) وهو مناسب لقياس الامتصاص من 0.000 الى 3.000 والتشتت من 000.0 الى 200.0

(١٣) ضبط مفتاح وضع كل مـن الشاشـة والمسـجل علـى الصفـر (امتصـاص) او ١٠٠٪ (تشتت)

(١٤) ضبط الشاشة والمسجل على الصفر عندما يكون الجهاز معدا لعملية حسـاب التركيز بعد وضع المحلول القياسى وضبط مفتاح الحساب على الوضع المناسب .

(١٥) ضبـط مـدى الجـهاز لقيـاس الامتصـاص أو الـتركيز فـى حـدود المحلـول القياسى المعد

(١٦) ضبط مفتاح الجهاز لقياس الامتصاص أو التشتت أو التركيز .

(١٧) ضبط مسافات ورق المسجل على ارقام الشاشة

(١٨) ضبط سرعة قلم التسجيل

(١٩) ضبط سرعة حركة واختفاء الارقام من على الشاشة

(٢٠) ضبط سرعة اسطوانة ورق التسجيل

(٢١) ضبط مسافات التسجيل على الطول الموجى أو التركيز

(٢٢) اختيار نظام مرور الشعاع الضوئى على العينة أو البلانك أو الاثنين معا .

٤٠٥ - ملاحظات على تشغيل الجهاز

(١) يوجد بالجهاز اربع مصابيح صغيرة تعطى ضوءا لتنبيه القائم على العمل الى ان القراءات التى يعطيها الجهاز هل هى امتصاص ام تشتت ام تركيز ، وهل هى فى مدى صحة قانون لامبرت – بير ام لا .

(٢) عند ضبط الطول الموجى على المسجل فان مفتاح الطول الموجى لا يمكن تحريكه باليد وانكا يتحرك اتوماتيكيا اثناء تشغيل الجهاز فقط

(٣) يوجد مصباح يضىء عندما يعمل المسجل وينطفى اذا توقف

(٤) مفتاح بدء العمل على الجهاز لا يعمل الا اذا كان الباحث قد قام بضبط جميع المفاتيح المعنية بعملية الضبط ، وفى حالة خطأ الباحث فيها يعطى الجهاز نتائج خاطئة ، اما اذا ترك بعضها او كلها بدون ضبط فان الجهاز لا يعمل تلقائيا .

الموضوع السادس

اساليب القياسات الطيفية اللهبية
FLAME SPECTROSCOPY

٤٠٦- مقدمة

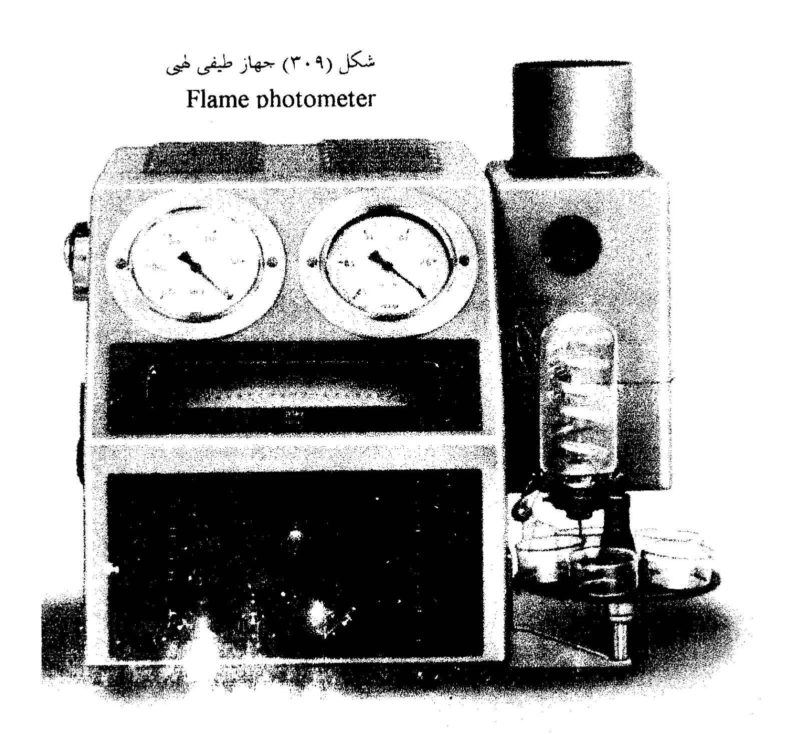
سبق ان درسنا بعض الاجهزة التي صممت على اساس استغلال فكرة طيف الذرات ، وامكن تصميم تلك الاجهزة بحيث يمكننا بعضها من تقدير العناصر والمركبات في المحاليل والمخاليط الصلبة بل يمكن ايضا من معرفة التركيب البنائي للمركب ونوع المجموعات الكيميائية والروابط التي عليه الى غير ذلك وسوف نتعرف فيما يلي الانواع من الاجهزة صممت ايضا على اساس استغلال فكرة طيف الذرة الا انها حورت بطريقة تناسب قياس العناصر سواء في صورة ايونات أو ذرات . وذلك باشعال المحلول المحتوى على العنصر في لهب Flame (ولذلك سميت -Flame Spectrophotometers) ثم استقبال طيف انبعاثها او امتصاصها على خلايا ضوئية ثم قياسه ، وفيما يلي وصفا لقسمين من اجهزة هذا النوع من القياسات الطيفية همامقاييس الضوء اللهبية ومقاييس الامتصاص الذرى .

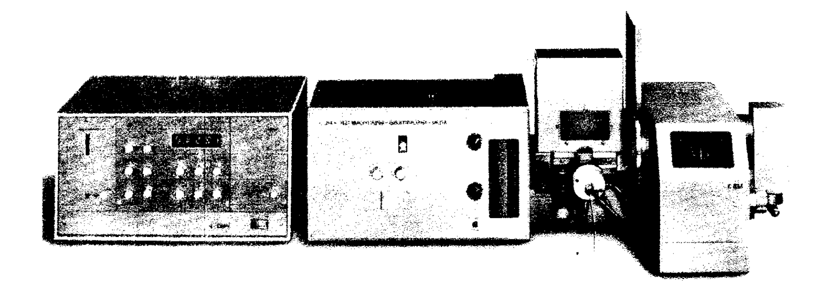
أولا :مقاييس الضوء اللهبية
Flame Photometer

٤٠٧ - فكرة الجهاز

صمم الجهاز بحيث تتحول الذرات فى المحلول الى ايونات للعنصر ، ثم تنطلق فى صورة رزاز ، يحرق فى لهب معين فيكتسب طاقة وعندما يكتسب الطاقة العالية من اللهب يعطى طيف انبعاث خطى (ذى طول موجى معين) يختلف من عنصر لاخر . يؤخذ شعاع من هذا الطيف ويمرر على نظام ضوئى للكشف عنه وصفيا وكميا . والشكل (٣٠٩) و (٣١٠) يوضحان مظهرا عاما لنوعين من هذه الاجهزة .

شكل (٣٠٩) جهاز طيفى لهبى
Flame photometer

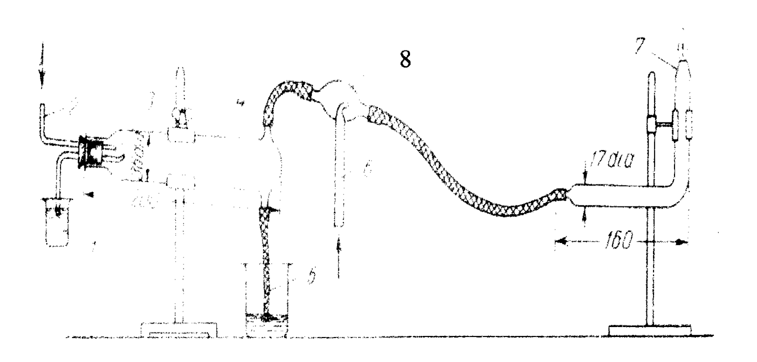




شكل (٣١٠) نوع متقدم من اجهزة الطيف اللهبية

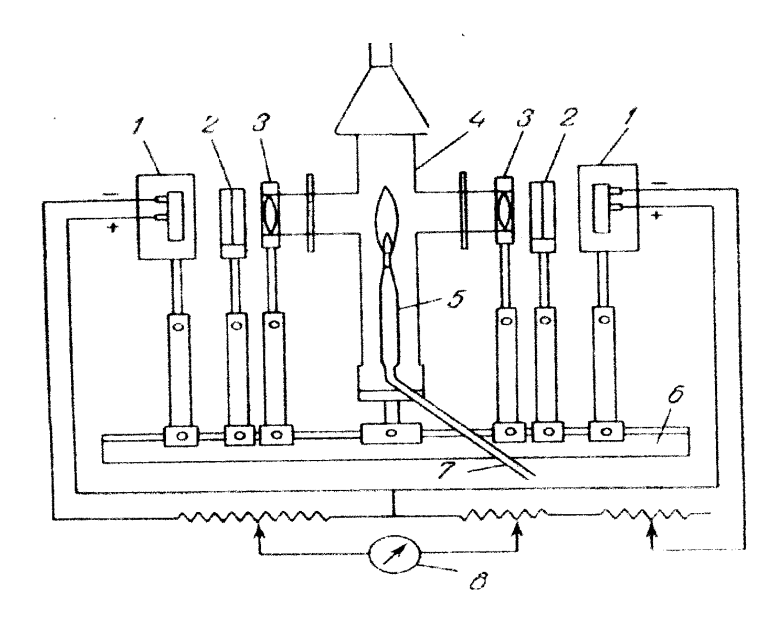
وصف وتركيب الجهاز

يتركب الجهاز من قسمين : قسم يحتوى على الاجزاء الخاصة بتوصيل و حرق العينة في اللهب و هى الموضحة فى الشكل (٣١١) و قسم يحتوى على الاجزاء الخاصة بقياس الطيف المنبعث منها وضبطه و هى الموضحة بشكل (٣١٢) .



شكل (٣١١) رسم تخطيطى للأجزاء الرئيسية الخاصة بحرق العينة

١- محلول العينة يغذى الانبوبة الشعرية ٢- الاكسجين ٣- البخاخة (المرزز) ٤-حجرة الانتشار ٥- صرف القطرات الساقطة من الرزاز ٦- الغاز الحارق ٧- الموقد ٨- حجرة الخلط



شكل (٣١٢)

الأجزاء الرئيسية الخاصة بقياس الطيف

١ - خلية كهروضوئية ٢- مرشح ضوئى ٣ - عدسة ٤- غلاف خارجى ٥- الموقد

٦- قاعدة تثبيت ٧- انبوبة توصيل العينة والغاز ٨- جلفانومتر

٤٠٨ - اجزاء القسم الاول

(١) انبوبة العينة Tube of sample

يجب ان تكون العينة فى صورة محلول ، ويجب ان تكون العينة فى درجة حرارة الغرفة ، وان تكون ذات لزوجة مناسبة ايضا ، وانبوبة العينة انبوبة اختبار عادية صغيرة الحجم تملاء بالعينة ، ويمكن استخدام أى وعاء سواها مثل الكأس الصغير أو زجاجة محاليل أو دورق .

(٢) الانبوبة الشعرية الماصة Capillary asirator

عبارة عن انبوبة رقيقة من البلاستيك تعمــل علـى سـحب المحلـول وتوصيلـه الى البخاخة وذلك عن طريق حدوث عملية تفريغ نتيجة للتيار المندفع من الهواء .

(٣) البخاخة (المرزز) Atomizer

تعمل على توزيع العينة فى شكل رزاز دقيق داخل حجرة الانتشار

(٤) حجرة الانتشار Expansion room

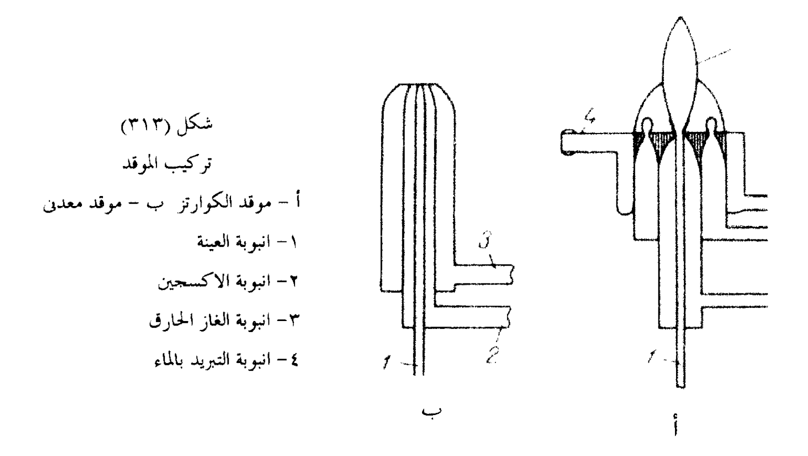
عبارة عن شبه دورق مقلـوب ينتشـر فيـه الـرزاز مـن البخاخـة ونظـرا لان ضغـط محتواها منخفض عن ضغط الهواء الجوى على العينة ، ينتج عن ذلـك سـحب محلـول العينة اليها عن طريق البخاخة ، ويحدث انتشار رزاز العينة فيــها فتتسـاقط القطـرات الكبيرة منه فى القاع حيث تتحد عدة قطرات مع بعضها وتخرج الى الخارج فى انبوبـة ملتوية تعمل على عدم عودة الهواء الى داخل حجرة الانتشار ، امـا القطـرات الدقيقـة fine dropels فتصعد الى غرفة الخلط عن طريق صمــام يمنـع رجوعـها فـى الاتجـاه العكسى .

(٥) غرفة الخلط Mixing room

وفيها يحدث اختلاط بين كل من : الرزاز (العينـة) ، الهـواء أو الاكسـجين ، الغاز المحرق FUELوهو اما ان يكون الاسيتيلين acetylineاو البيوتـين butine ويصعد الرزاز الى هذه الغرفة نتيجة دخول الغاز المحرق المضغوط فيعمل ضغطا مخلخـلا فى هذه الحجرة يعمل على فتح الصمام بينهما وبين حجرة الانتشار ويسحب جـزء مـن رزاز العينة .

(٦) الموقد Burner

عندما يصعد اليه المخلوط السابق يشعل فيشتعل الغاز المحرق وتحترق العينة معه وللموقد انواع تختلف باختلاف الغاز المستعمل للاحراق واهمـها نوعـان موقـد الكوارتـز والموقد المعدنى شكل (٣١٣) والموقد المعدنى يمكن تبريده بإمرار الماء البارد فى انبوبة من حوله .



شكل (٣١٣)
تركيب الموقد
أ - موقد الكوارتز ب - موقد معدنى
١- انبوبة العينة
٢- انبوبة الاكسجين
٣- انبوبة الغاز الحارق
٤- انبوبة التبريد بالماء

(٧) اللهب Flame

يعتبر اللهب هو مصدر الضوء فى الجهاز ، حيث يعمل الجهاز بطيف الانبعـاث وليس طيف الامتصاص كما فى الاجهزة السـابقة ، ويكـون للـهب لـون مميز يختلـف باختلاف العنصر الموجود فى العينة او المحلـول القياسـى فمثـلا يكـون لـون الصوديـوم اصفرا ، والكالسيوم احمرا ، وهكذا ، ويمر الشعاع الضوئى منه الى نظام صوئـى حيـث يقاس بطريقة مشابهة لبقية الاجهزة السابق ذكرها من اجهزة قياس الطيـف ، اذ يمـر

على حاجب ثم موحد موجى ثم موضح ثم تترجم اشاراته الى تيار كهربى وينقل الى مضخم ثم الى معطى القراءة النهائية .

٨- الغاز المساعد

ويستخدم للمساعدة على الاشتعال اما الهواء الجوى معبأ ومضغوطا فى انابيب خاصة ليساعد على اشتعال الغاز الحارق ويسمى الموقد فى هذه الحالة الموقد البارد (Cold flame) أو الاكسجين ليعطى لهبا اشد ويسمى الموقد فى هذه الحالة باللهب الحار (Hot flame)

٩ - الغاز الحارق Fuel

يستخدم لحرق احد الغازات شديدة الاحتراق مثل الاسيتلين و الايثان والبيوتين

٤٠٩ - اجزاء القسم الثانى

يمر الشعاع الضوئى من اللهب الى المرشح الضوئى لاختيار الطول الموجى المطلوب ثم الى الخلية الضوئية ثم يقاس بالجالفانومتر وقد يستخدم المنشور الزجاجى بدلا من المرشح الضوئى .

وكما سبق ان قلنا ان هذه النوعية من القياسات المسماة باللهبية قد طورت خصيصا لدقة تقدير العناصر منفردة من غير تكوين محاليل ملونة لذلك يعرف لكل عنصر الطول الموجى الخاص بطيفه ويجب ان يكون موحد الضوء المستخدم سواء المرشح او المنشور قابل لاعطاء هذا الطول الموجى فيحتاج الليثيوم الى مرشح فى الطول الموجى ٦٧١ نانومتر والبوتاسيوم ٧٦٧ نانومتر والصوديوم ٥٨٩ نانومتر والكالسيوم ٦٢٠ نانومتر ...وهكذا .

٤١٠ - حساسية الجهاز

تختلف الحساسية من جهاز الى اخر ، ومن عنصر الى اخر ، وكذلك حسب نـوع وتصميم الجهاز ، وهى تتراوح بين ٠,٠١ جاما ، ١٠٠ جاما ، وعموما تتوقف على :

١- طراز الجهاز	٢- العنصر المقاس
٣- شدة اللهب	٤- ضغط الغاز
٥- نوع الغاز	٦- الخواص الطبيعية للمحلول

وتشمل الخواص الطبيعية للمحلول درجة لزوجته ، ودرجة حرارته ... الخ وقـد تستخدم لمبة تعطى اشعة تحت حمراء تسلط على حجرة الانتشار فتزيد من دقـة الـرزاز وبالتالى تزيد من حساسية الجهاز .

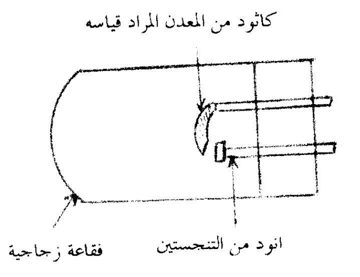
ثانيا : مقياس الامتصاص الذرى

ATOMIC ABSORPTION SPECTROSCOPY

٤١١ - تصميم الجهاز

صمم الجهاز بحيث يحتوى على (Hallow Cathode Tube) ويرمـز لهـا بالرمز (H. C. T.) وهـى نـوع مـن المصـادر الضوئيـة ، وتـتركب كمـا فـى شكـل (٣١٤،٣١٥) من فقاعة زجاجية فـى داخلـها كـاثود وانـود ، والكـاثود مصنـوع مـن المعدن المراد الكشف عنه (بمعنى ان لكل عنصر يوجد H. C. T. خـاص بـه فيكـون هناك H. C. T. للحديد يصنع الكاثود فيه من الحديد النقى ، اخر للصوديوم

يصنع كاثوده من الصوديوم النقى وهكذا الحال مع بقية الكاتيونات . ومن الملاحظ ان هذا الجهاز لا يقيس سوى الكاتيونات أى الفلزات فقط .



شكل (٣١٤)
رسم تخطيطى H. C. T.

وعند مرور تيار كهربى فى هذا H.C.T. فإن الانود تنطلق منه الكترونات من مدارات الذرات وتعود مرة اخرى مما يؤدى الى انطلاق موجات اشعاع ضوئى ذات طول موجى خاص بهذا العنصر المصنوع منه الكاثود تمرر هذه الاشعة على لهب يحتوى على رزاز العينة المجهولة ، ومن المعروف مما سبق انه عندما تعرض ذرة عنصر ما للطاقة اثناء اشتعال محلولها فانها تكون فى حالة هيجان Excitation وينتج عنها طيفا ضوئى قوى . وعند مرور الشعاع القادم H.C.Tمع هذا الشعاع المنطلق من العينة فانه اذا كان هذا العنصر المجهول الموجود فى العينة والذى اعطى هذا الطيف هو نفسه العنصر المصنوع منه فان ذراته تمتص جزء من هذا الاشعاع ويتناسب هذا الامتصاص مع تركيزها فى اللهب.

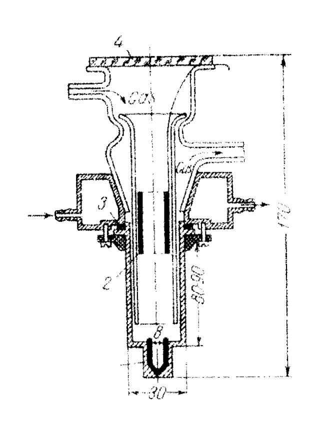
ويوضح شكل (٣١٦ ، ٣١٧ ،٣١٨) ثلاثة انواع من اجهزة الامتصاص الذرى

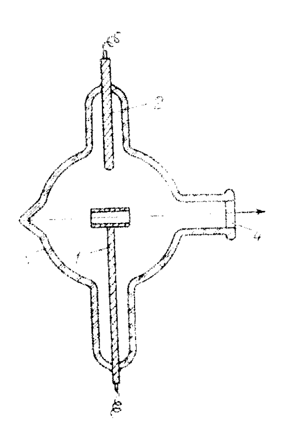
٤١٢-- وصف وتركيب الجهاز

يتكون الجهاز كما فى شكل(٣١٩، ٣٢٠) من الاجزاء الرئيسية التالية :

(١) انبوبة العينة ، (٢) الانبوبة الشعرية ، (٣) البخاخة

كما فى الجهاز السابق

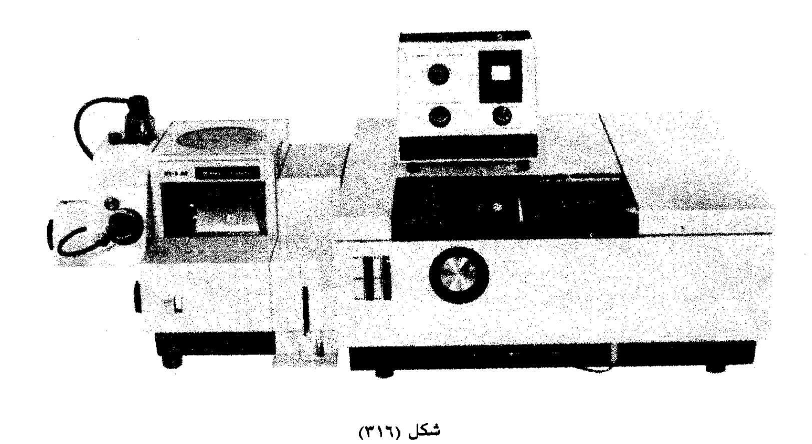




شكل (٣١٥)

رسم تخطيطي لانواع اخرى من H. C. T.

١- الكاثود يصنع من المعدن المراد قياسه ٢- الانود ٣- حلقة كاوتش ٤- نافذة خروج الشعاع وتكون من الزجاج او الكوارتز ٥- فقاعة زجاجية



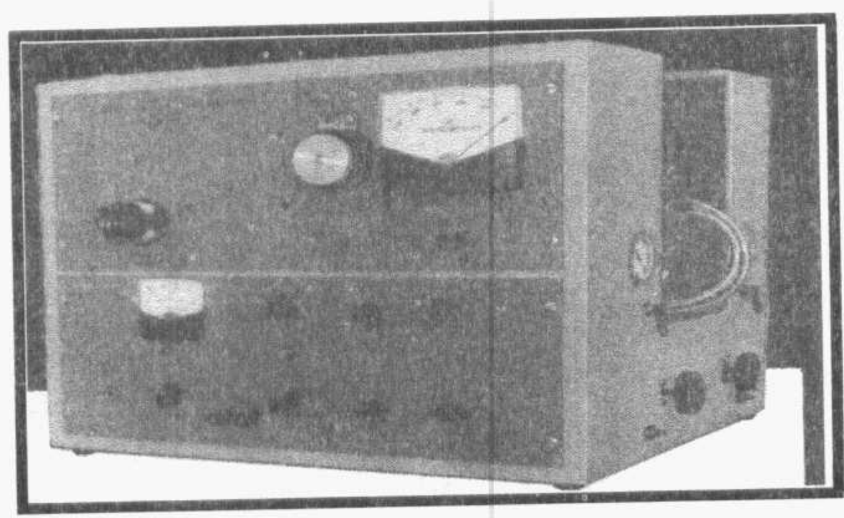
شكل (٣١٦)

جهاز امتصاص ذرى من نوع متقدم يستخدم محزوز حيود يحتوى على ١٢٠٠٠ خط فى السنتيمتر ويحتوى على ثلاث مصادر ضوئية

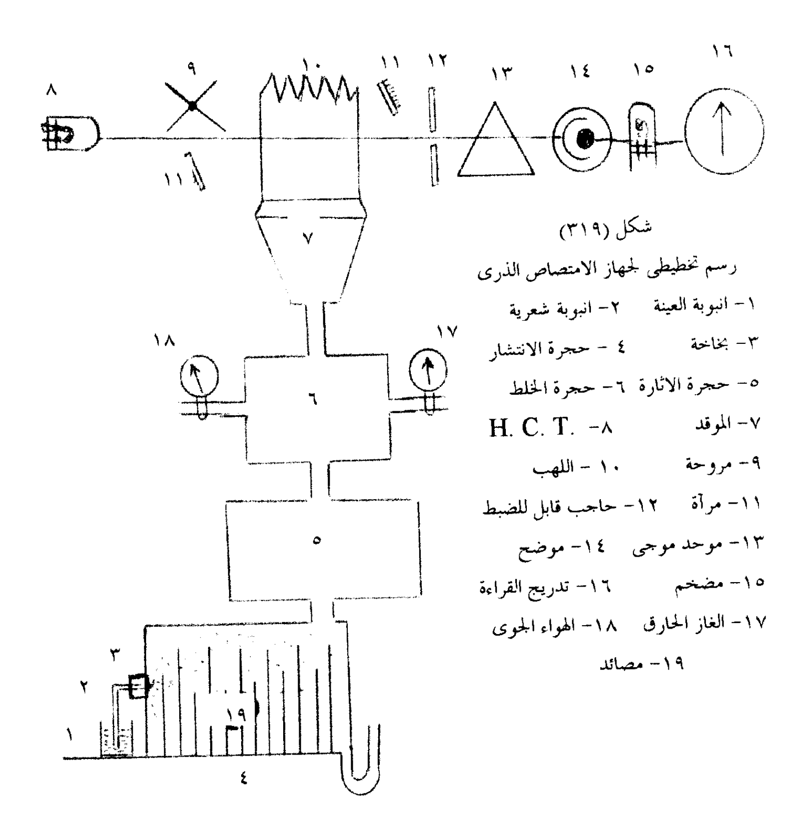


شكل (٣١٧)

جهاز امتصاص ذرى يعمل كنظام اتوماتيكى متكامل لكل من الامتصاص والتشتت ويمنكنه تحليل ٣٢ عينة فى وقت واحد كما انه عالى الحساسية لتقدير الالمونيوم والفانديوم والتيتانيوم .



شكل (٣١٨) نوع متخصص بسيط من اجهزة الامتصاص الذرى للقياس فى مناطق محددة



شكل (٣١٩)

رسم تخطيطى لجهاز الامتصاص الذرى

١- انبوبة العينة ٢- انبوبة شعرية

٣- بخاخة ٤ - حجرة الانتشار

٥- حجرة الاثارة ٦- حجرة الخلط

٧- الموقد ٨- H. C. T.

٩- مروحة ١٠ - اللهب

١١- مرآة ١٢- حاجب قابل للضبط

١٣- موحد موجى ١٤- موضح

١٥- مضخم ١٦- تدريج القراءة

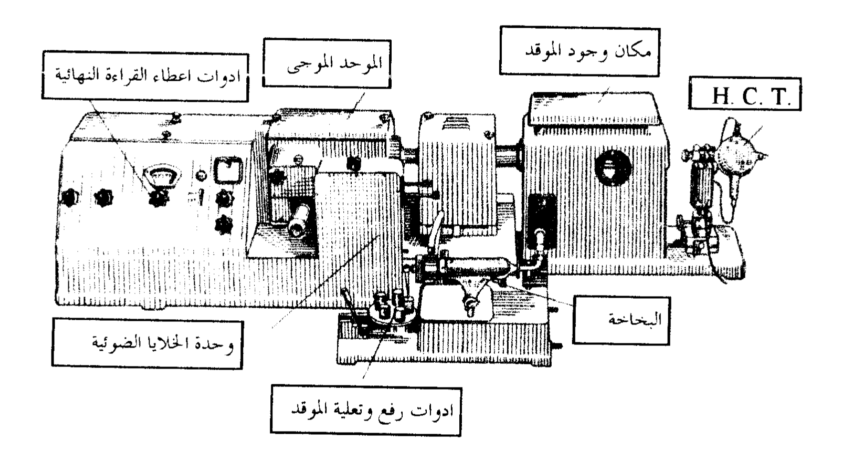
١٧- الغاز الحارق ١٨- الهواء الجوى

١٩- مصائد

(٤) حجرة الانتشار Expansion

عبارة عن حجرة تعمل نتيجة الضغط المنخفض فى حجرة الخلط على سحب العينة من البخاخة ، وتختلف عن مثيلتها فى الجهاز السابق فى كونها محتوية على

حواجز traps تعمل كمصايد تحجز القطرات الكبيرة والصغيرة ولا تترك سوى القطرات الدقيقة جدا للمرور الى الحجرة التالية .



شكل (٣٢٠)

منظر عام لجهاز امتصاص ذرى

(٥) غرفة الاثارة Excitation room

عبارة عن حجرة للتسخين حيث يسخن فيها الرزاز الدقيق للعينة ، وذلك لزيادة حساسية الجهاز قبل ان تصل الى حجرة الخلط .

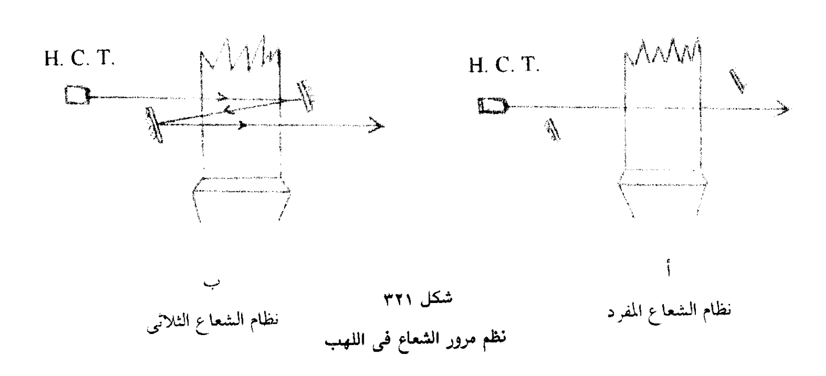
(٦) حجرة الخلط Mixing room

كما فى الجهاز السابق . ويكون كلا من الغاز الحارق والاكسجين نقى جدا ، ويمكن التحكم فى ضغطهما .

٤١٣-التحكم فى الموقد Burner

يختلف عن مثيله فى الجهاز السابق فى كونه مصمم ليكون اكثر حساسية حيث يمكن التحكم فى درجة حرارته (برفع ضغط الغاز أو الهواء) ولزيادة وانخفاض حرارته تأثير على القياس يختلف باختلاف الطريقة المستخدمة فى التحليل ، ويسمى عند رفع درجة حرارته (موقد ساخن hot burner) وعند خفضها (موقد بارد Cold burner) هذا من ناحية ومن ناحية اخرى فيمكن تحريك الموقد الى اعلى او الى اسفل حتى يمر الشعاع فى منطقة معينة منه ، وهذا يؤثر ايضا على درجة اثارة ايونات المحلول ن فإذا خفض الموقد ويسمى low burner مر الشعاع فى المنطقة العليا الاقل حرارة ، واذا رفع سمى high burner ويمر الشعاع فى هذه الحالة فى منطقة اكثر حرارة .

ومن ناحية ثالثة يمكن امرار الشعاع على اللهب مرة واحدة كما هو الحال فى الجهاز السابق اوامراره ثلاث مرات باستخدام مرايا مناسبة شكل (٣٢١) ويسمى النظام الاول بنظام الشعاع المفرد Single beam ويسمى الثانى بنظام الشعاع الثلاثى triple beam.

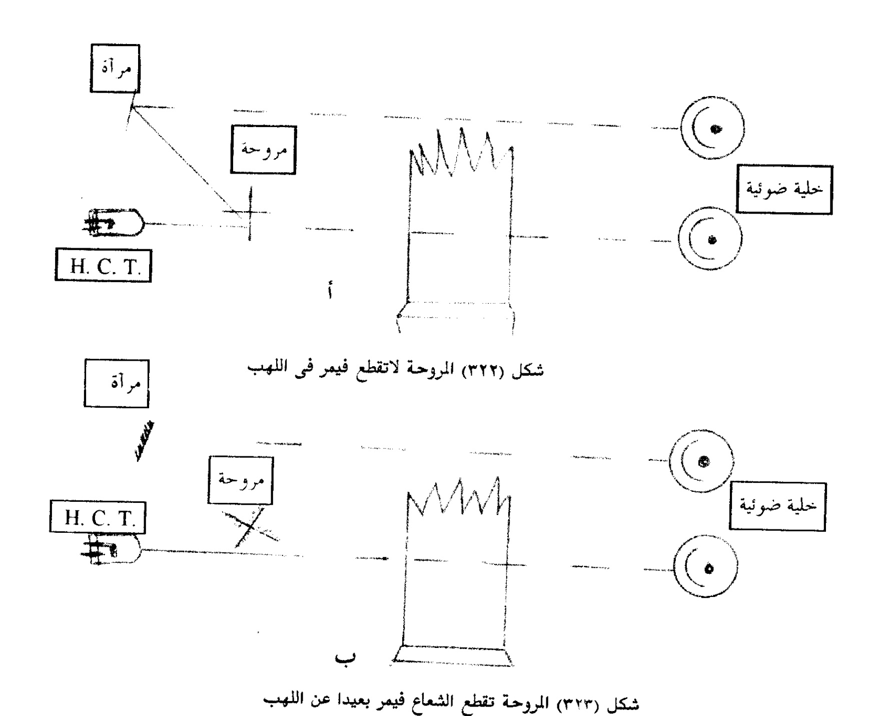


ب نظام الشعاع الثلاثى — أ نظام الشعاع المفرد

شكل ٣٢١
نظم مرور الشعاع فى اللهب

٤١٤ - استخدام المروحة Fan

وهى تعمل على تقطيع الشعاع الداخل من H.C.T الى الموقد بحيث يمر فى لحظة على الموقد شكل (٣٢٢) أو يمر فى لحظة اخرى على مرآة فينعكس بعيدا عن الموقد . وتمثل ريش المروحة مرايا مستوية لامعة (شكل ٣٢٣) ويسقط كل شعاع من الشعاعين على موضح مستقل . فيتم حساب الفرق بين موجة H. C. T. النقية والموجة بعد تأثيرها بالعينة فى الموقد .



شكل (٣٢٢) المروحة لاتقطع فيمر فى اللهب

شكل (٣٢٣) المروحة تقطع الشعاع فيمر بعيدا عن اللهب

٤١٥- نظام القياس

ونتيجة مرور شعاع H.C.T على العينة وفى حالة عدم وجود العنصر الخاص به H.C.T فيها لا يعطى الجهاز أى فرق بين الشعاع النقى والشعاع المار فى اللهب ، ولكن فى حالة وجود العنصر فى العينة فإن موجاته المنبعثة من اللهب اما ان تتداخل تداخلا بناءا مع اشعته المنبعثة من H.C.T أو اتلافيا وبالتالى يزيد من شدتها فى الحالة الاولى بمقدار تركيز العنصر فى العينة ويسمى هذا النظام من القياس بقياس التشتت Transmation وفى الحالة الثانية تقل شدتها ايضا بمقدار تركيز العنصر فى العينة ويسمى هذا النظام من القياس قياس الامتصاص ، وللجهاز جزء خاص يمكن التحكم فيه بحيث يعطى لنا النتيجة مقاسة بنظام الامتصاص أو التشتت حسب الحاجة .

٤١٦- الفرق بين القياس اللهبى والامتصاص الذرى

فى جدول ١٦ اهم الفروق بين نظام القياس اللهبى المعروف باسم Flame Photometeryوهو نظام انبعاث طيفى وقياس الامتصاص الذرى المعروف باسم Atomic Absorption Spectroscopyمن حيث العمل والدقة والحساسية .

و يوضح جدول(١٧) مدى دقة جهاز الامتصاص الذرى بالمقارنة بجهاز الطيف اللهبى عند قياس نفس العناصر ، ممثلا ذلك فى حساسية الجهازين مع كل عنصر .

جدول رقم (١٦)

الفروق الرئيسية بين جهازى الطيف اللهبى و الامتصاص الذرى

الفروق	مقياس الطيف اللهبي FLAME PHOTOMETER	مقياس الامتصاص الذري ATOMIC ABSORPTION SPECTRSCOPY
الانبعاث	يحدث فى الايونات	يحدث فى الذرات والايونات
القطرات	دقيقة	دقيقة جدا
الغاز الحارق	نقى	نقى جدا
الهواء	نقى	نقلى جدا
اختيار الشعاع	باستخدام نظام ضوئى مناسب	بواسطة H. C. T اساسا والنظام الضوئى ايضا موجودة
حجرة التأين	غير موجودة	موجودة
حجرة الانتشار	عادية	تحتوى على مصائد
الموقد	لا يتم التحكم فيه	يمكن التحكم فيه (ساخن ، بارد) أو (عالى ، منخفض)
مرور الشعاع	يخرج من اللهب	يمر على اللهب مرة أو ٣ مرات
نظرية العمل	يحدث تشتت	يحدث تشتت أو امتصاص
التداخل	كثيرا ما يحدث	قليلا جدا ما يحدث

جدول رقم (١٧)

مقارنة حساسية كل من جهازى الطيفى اللهبى و الامتصاص الذرى

العنصر	حساسية القياس (اقل تركيز يمكن قياسه) (جزء فى المليون)	
	جهاز الطيف اللهبى Flame photometer	جهاز الامتصاص الذرى A A-spectroscopy
الصوديوم	٠,٥	٠,١
البوتاسيوم	٠,٥	٠,٠٥
النحاس	١٠	١
الذهب	٢٠٠	١
الحديد	١٠٠	٢
الماغنسيوم	٥	٠,١
الرصاص	٢٠٠	٢
البلاتين	–	١٠
الفضة	١٠	٠,١

الموضوع السابع

القياس بأشعة اكس

X-RAY SPECTRAL ANALYSIS TECHNIQUE

٤١٧ - مقدمة

يوجد ثلاث طرق لأساليب القياسات بتحليل طيف أشعة اكس هى :

(١) التحليل بواسطة طيف الانبعاث الأساسى

Analysis by primary emission spectra

(٢) التحليل بواسطة طيف الانبعاث الثانوى

Analysis by secondary emission spectra

ويسمى ايضا بالتحليل بأشعة اكس الفلوروسنتى

X- ray fluorescence analysis

(٣) التحليل بواسطة طيف الامتصاص لأشعة اكس

Analysis by absorption spectra

وهذا الأسلوب الأخير من التحليلات باستخدام أشعة اكس محدودة الاستعمال جدا

ويتم الأسلوب الأول بتسليط شعاع من إلكترونات عالية السرعة على العينة أما فى الأسلوب الثانى فيتم تعريض العينة لطاقة من أشعة اكس قادرة على تحويلها الى أيونات . وانطلاق إلكترونات منها . وهذه الطريقة الأخيرة هى اكثر استعمالا لبساطتها وزيادة حساسيتها .

٤١٨ - الظاهرة الفلورية لاشعة اكس

عندما تعمل انبوبة تحتوى على غاز مخلخل تحت فرق جهد عالى يظهر وهج مائل الى الخضرة حول الانود وسبب ذلك وجود كمية كبيرة من ايونات الغاز التى تأينت بفعل حركة الالكترونات العالية بين الكاثود والانود ويترتب على فعل التأين هذا خروج الكترونات ذرات هذه الغازات ، وعند وصولها الى الانود ودخول الالكترون الى مكانه المستقر مرة اخرى يخرج الطاقة التى كان قد اكتسبها فى صورة طاقة ضوئية ذات تردد عالى جدا .

ويمكن احداث هذه الظاهرة الفلورية بفعل الاشعة السينية فى الزجاج ويزداد التأثير بدرجة كبيرة باستخدام كبريتيد الزنك او بعض اكاسيد المعادن الاخرى وكبريتيداتها بدلا من الزجاج .

وتفسر هذه الظاهرة بان للألكترونات قدرة على اشعاع الضوء عندما تعود الى اماكن استقرارها بعد ان تكون قد تحررت من الذرات (بالتأين) بفعل الاشعة السينية .

٤١٩ - خطوات التحليل

وتتلخص خطوات التحليل الطيفى لأشعة اكس(بالشعاع الثانوى) فيما يلى:

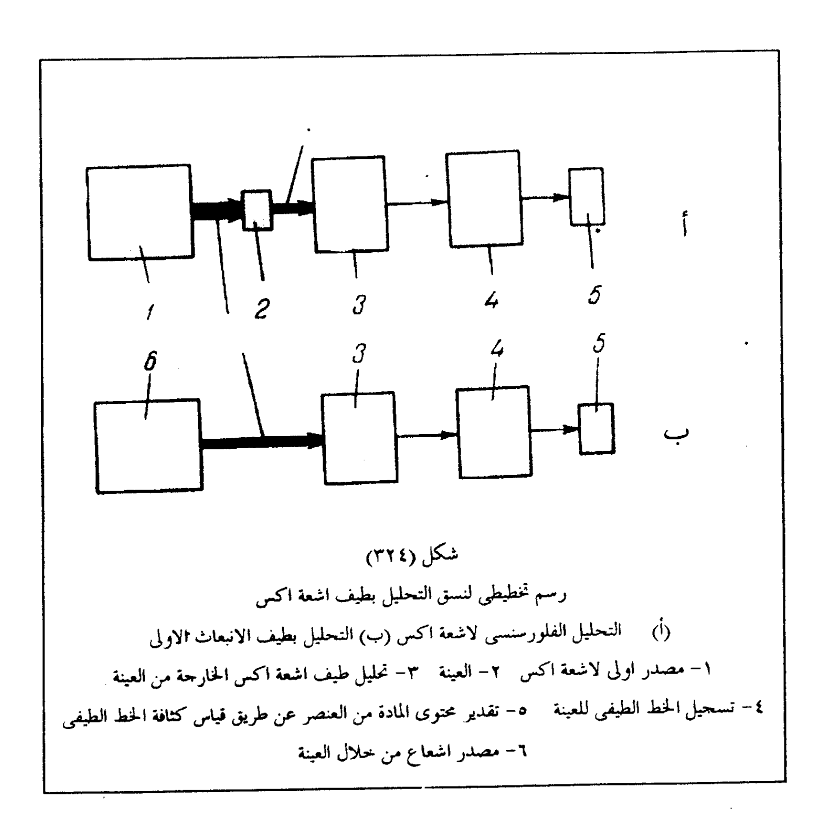
(١) تعريض الشعاع الأساسى أو الثانوى لأشعة اكس على العينة

(٢) تحليل طيف أشعة اكس الخارجية من العينة

(٣) تسجيل الخط الطيفى لها

(٤) تقدير محتوى المادة من العنصر عن طريق قياس كثافة الخط الطيفى .

وشكل (٣٢٤) يوضح رسما تخطيطيا لهذه الخطوات .



شكل (٣٢٤)

رسم تخطيطى لنسق التحليل بطيف اشعة اكس

(أ) التحليل الفلورسنسى لاشعة اكس (ب) التحليل بطيف الانبعاث الاولى

١- مصدر اولى لاشعة اكس ٢- العينة ٣- تحليل طيف اشعة اكس الخارجة من العينة

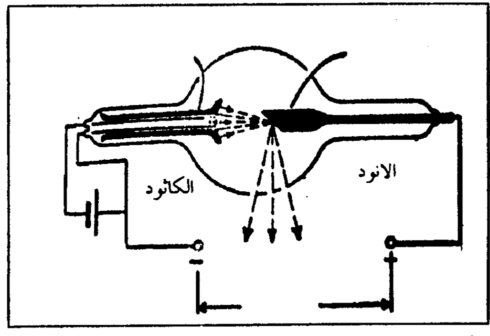
٤- تسجيل الخط الطيفى للعينة ٥- تقدير محتوى المادة من العنصر عن طريق قياس كثافة الخط الطيفى

٦- مصدر اشعاع من خلال العينة

٤٢٠ - مصدر أشعة اكس

مصدر أشعة اكس هو ما يعرف بأنبوبة الأشعة السينية X-ray tube وهى عبارة عن أنبوبة زجاجية (شكل ٣٢٥) مفرغة من الهواء تحتوى على كاثود ينتهى بتجويف نصف كروى وانود ذو نهاية مائلة كالمنشور أو المرآة العاكسة ويوصل الكاثود والانود بتيار كهربى ذو فرق جهد عالى جدا وعندما يوصل التيار تخرج

الإلكترونات من المصعد نصف الكروى فتتركز بكمية حركة عالية على الانود فتصطدم به فتنقل كمية حركتها وتتحول الطاقة المفقودة الى ضوء ذى طول موجى



شكل ٣٢٥ رسم تخطيطى لانبوبة الاشعة السينية (اشعة اكس)

قصير وتردد عالى جدا فتخرج من نقطة سقوط الإلكترونات على الانود فى الاتجاه العمودى وتنفذ من خلال نافذة فى الأنبوبة وتوجه فى الغرض المطلوب .

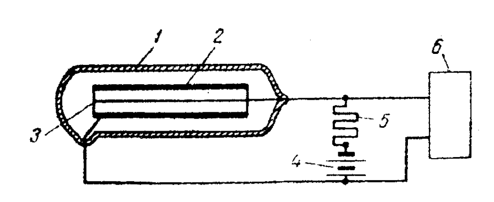
ويستخدم فى انبوبة الاشعة السينية الحديثة فتيل متوهج كمصدر للإلكترونات موضوع خلفة عاكس مقعر لتركيز أشعة الكاثود ويصنع الانود من مادة مقاومة للحرارة مثل المولبيدنيوم او التنجستين لا تتولد عن اصطدام الإلكترونات ذات كمية الحركة العالية بها طاقة حرارية عالية تسبب انصهار الانود وإذا استخدم فى صناعة الأنود مادة أخرى فيجب أن تبرد بالماء ، ويمكن إجراء ذلك بعمل انود بجوف يمر الماء فيه .

قياس أشعة اكس

عملية قياس وتسجيل طيف أشعة اكس تتم بطرق مختلفة وعادة تسمى أجهزة القياس لطيف أشعة اكس " المطيافات "spectrometers" " وان كانت وسائل قياسها قد تختلف ، ومن هذه الوسائل:

٤٢١- عداد جيجر Geiger-Müller counter

يتركب كما فى الشكل (٣٢٦) من انبوبة زجاجية تحتوى علـــى اســطوانه معدنية تعمل ككاثود ومعها سلك رفيع كأنود مقسمة على محورها الطولى وتوصــل الأبرة والاسطوانه بطرفى تيار كهربى عالى الجهد حوالى ١٠٠٠ فولت وتملئ الانبوبــة بغاز غالبا ما يكون الارجون وخليط من غازات اخرى تحت ضغط يســاوى خمــس الضغط الجوى وعند مرور اشعة اكس فى الغاز داخل الانبوبة يتأين الغاز وتتحرر منـه كمية من الإلكترونات تتوقف على اشعة اكس المارة به وبالتالى تتصل الدائرة الكهربية بين الكاثود والانود ويمر التيار الكهربى تبعا لشدة او قلة عدد الالكترونات او زيادة او قلة التأين بسبب زيادة او قلة شدة أشعة اكس .



شكل (٣٢٦)

رسم تخطيطى لعداد جيجر ودائرته

١- انبوبة زجاجية ٢- كاثود (مهبط) اسطوانى ٣- أنود (مصعد) شبكى

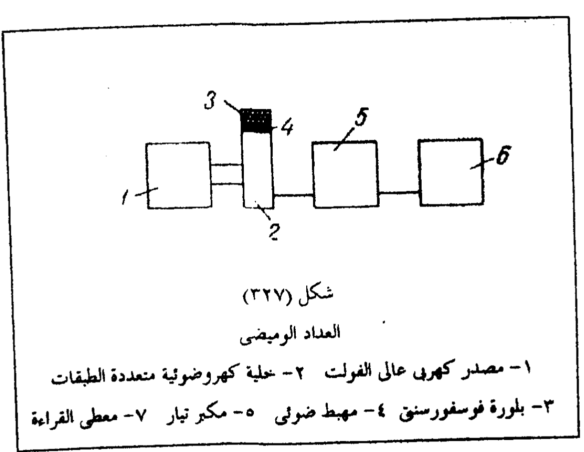
٤- مصدر كهربى عالى الفولت ٥- مقاومة ضابطة ٦- معطى القراءة

٤٢٢- العداد النسبى Proportional counter

وهو يشبه تركيب عداد جيجر إلا أن المسافة بين الكاثود (الاسطوانة) والأنود (السلك الشبكى) تكون قريبة بحيث يمر التيار بالفعل ولكن عندما يحدث التـــأين فى الغاز وتخرج الإلكترونات يزداد التيار المار فى الدائرة ويتناسب فى شدته مع شدة التأين وبالتالى مع شدة أشعة اكس المار فى الأنبوبة .

٤٢٣- عداد الومضات (العداد الوميضى) Scintillation counter

ويتكون من لوح فوسفورسنتى شكل (٣٢٧) Phosphorescent يتكون من مادة متبلورة عادة ما تكون " يوديد الصوديوم او النفثالين او غيرها " ويمثل الكاثود ويوضع فى اتجاه خلية كهروضوئية متعددة الطبقات multiplier وعند مرور شعاع أشعة اكس على هذا اللوح يسبب وميض ضوئى يؤثر على الخلية الكهروضوئية فيخرج منها تيار كهربى يتناسب فى شدته مع شدة ومضة الضوء التى تتناسب بدورها مع شدة شعاع أشعة اكس .



شكل (٣٢٧)

العداد الوميضى

١- مصدر كهربى عالى الفولت ٢- خلية كهروضوئية متعددة الطبقات

٣- بلورة فوسفورسنتى ٤- مهبط ضوئى ٥- مكبر تيار ٧- معطى القراءة

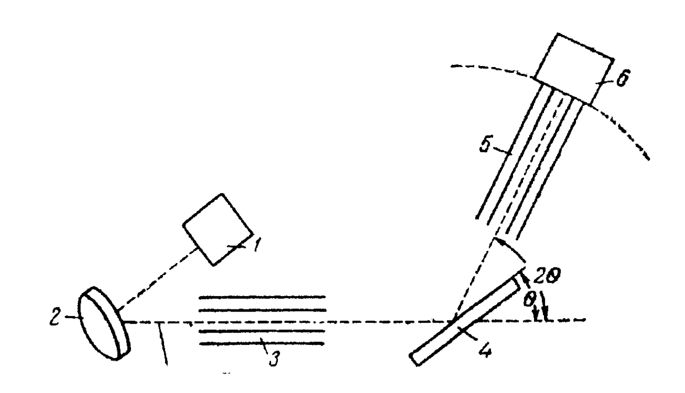
أجهزة القياس X. ray spectrometers

تسمى اجهزة التحليل فى هذا النوع من القياسات فى منطقة الاشعة السينية وخاصة باسلوب الشعاع الثانوى (والطريقة الوميضة) المطيافات السينية X- ray spectrometers ويمكن نشرح نوعين منها :

٤٢٤ـ المطياف السينى ذو البلورة المستوية

plane- crystal X–ray Spectrometers

وتوضع العينة المراد تحليلها فى طريق الأشعة المنبعثة من أنبوبة أشعة اكس كمـــا فى شكل (٣٢٨) فيخرج الشعاع الأول من أنبوبة أشعة اكس فيسقط على العينـــة فتقذف العينة بشعاع ثانوى من أشعة اكس (بسبب الوميض) حيث يمر على موجـــه الضوء Collimator وهو عبارة عن مجموعة من ألواح معدنية متوازية بينها مســـافات معينة يمكن تضييقها أو توسيعها كما يمكن تطويل أو تقصير هذه الألواح وأهمية هـــذه الألواح اختيار حزم أشعة اكس المتوازنة فى شكل خط مستقيم ما امكـــن الى حـــين سقوطها على محزوز الحيود البلورى الذي يعكسها حسب الطول الموجى المضبـــوط حيث تمر مرة أخرى فى موجه ضوئى آخر ثم تسقط على الموضح لقياسها .



شكل (٣٢٨)

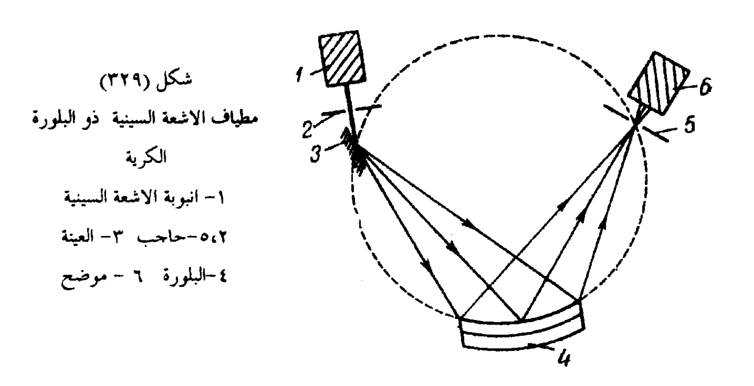
رسم تخطيطى لمطياف الاشعة السينية ذى البلورة المستوية

١- انبوبة اشعة اكس ٢- العينة ٣،٥- موجه الضوء ٤- بلورة مستوية ٦- موضح

٤٢٥ـ المطياف السينى ذو البلورة الكرية

Concave- crystal x-ray spectrometer

وفيه يخرج الشعاع من أنبوبة الأشعة السينية ويمر من خلال فتحة حـاجب Slit ثم يسقط على العينة (شكل ٣٢٩) فيخرج الشعاع الثانوى (الوميض) فينعكـس على محزوز الحيود البلورى الكروى ويمر من خلال فتحة Slit ويسقط على الموضـح لقياسه .



شكل (٣٢٩)
مطياف الاشعة السينية ذو البلورة الكرية
١- انبوبة الاشعة السينية
٢،٥-حاجب ٣- العينة
٤-البلورة ٦ - موضح

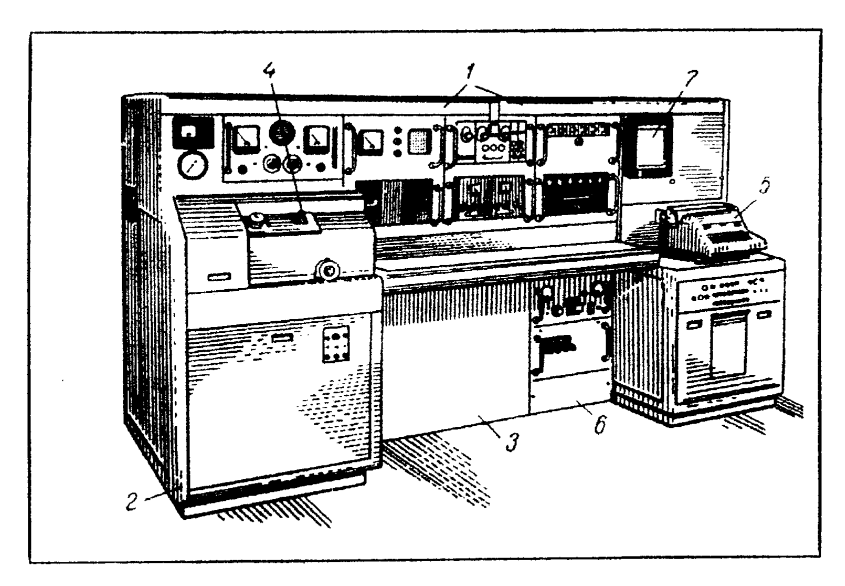
ويوضح شكل (٣٣٠) منظرا عاما لجهاز قياس وتسجيل طيف أشعة اكس كما يوضح شكل (٣٣١) ، (٣٣٢) أنواع أخرى من هذه الأجهزة .

٤٢٦ ـ حساسية الطريقة

تتوقف حساسية القياس بتحليل طيف أشعة اكس على العدد الذرى للعنصـر ففى العناصر التى يزيد رقمها الذرى عن ١٢يمكن تقديرها ابتداء من تركيز١٠٠ جـزء فى المليون الى ١٠٠٠ جزء فى المليون إلا فى حالات نادرة عندما يصل اقل تركيز يمكن

تقديره فى هذه العناصر الى ١٠ جزء فى المليون أما العناصر ذات العدد الذرى من ١- ١١ من الايدروجين الى الصوديوم فى الجدول الدورى فلا يمكن تقديرها بهذا الأسلوب من القياسات اما العناصر التى يكون رقمها الذرى ما بين ٢٤ الى ٥٨ فهى التى تقلس بأعلى حساسية .

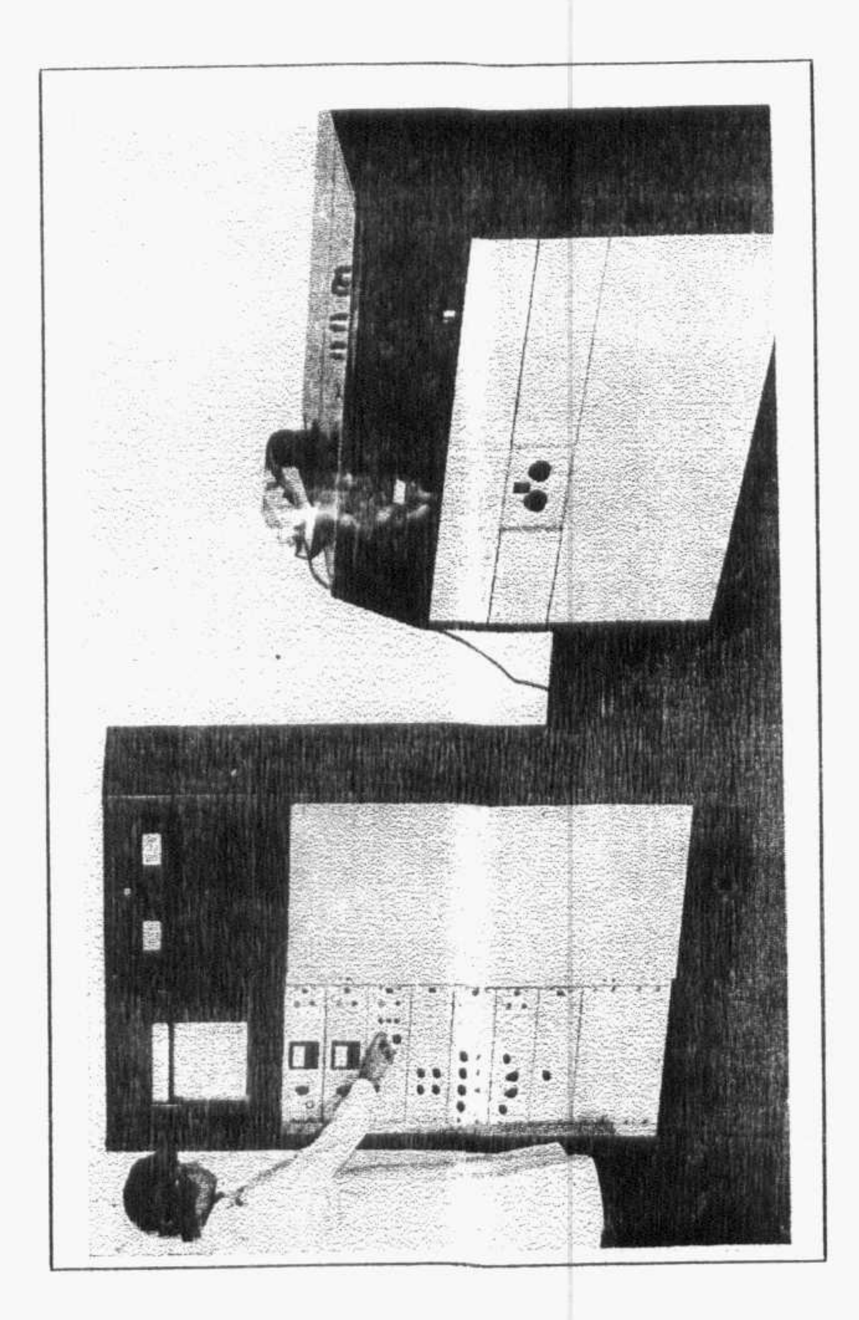
وتعتبر طرق القياس بتحليل طيف أشعة اكس افضل الطرق لتقدير العناصر الثقيلة المجهولة فى اى وسط مثال ذلك تقدير الكبريت فى الزيوت الخام وتقدير الرصاص فى الجازولين وبعض العناصر الثقيلة فى البلاستيك .



شكل (٣٣٠)

شكل عام لمطياف الأشعة السينية **X-ray spectrometer**

١ - غرفة تسجيل التيار الإشعاعى ٢- المطياف ٣- مولد تيار كهربى عالى الجهد ٤- غرفة العينة ٥- جهاز عرض رقمى ٦- وحدة الضبط و التحكم ٧- مسجل النتائج

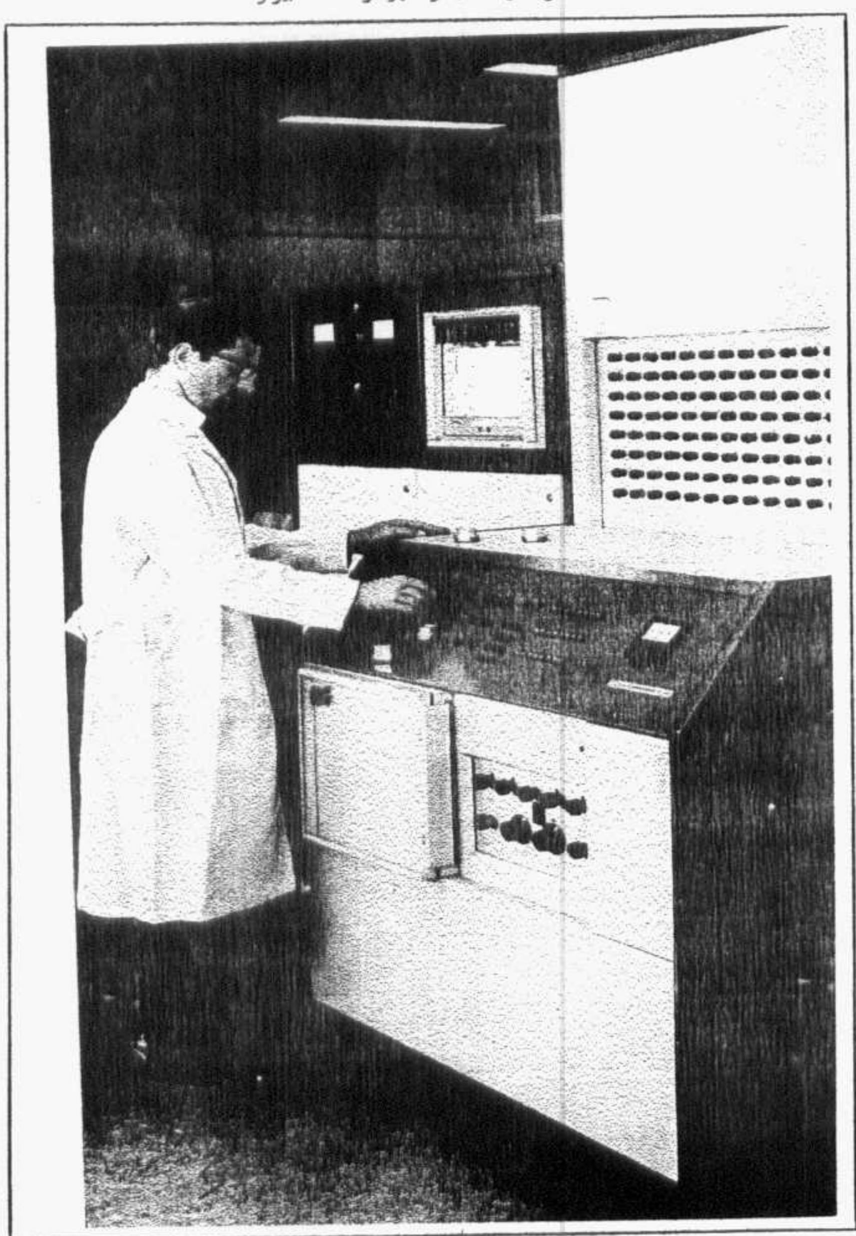


شكل (٣٣١) : نوع من مطيافات الأشعة السينية يعمل بطريقة نصف آلية

شكل (٣٣٢)

نوع من مطيافات الأشعة السينية

يعمل بطريقة آلية و مجهز بوحدة كمبيوتر



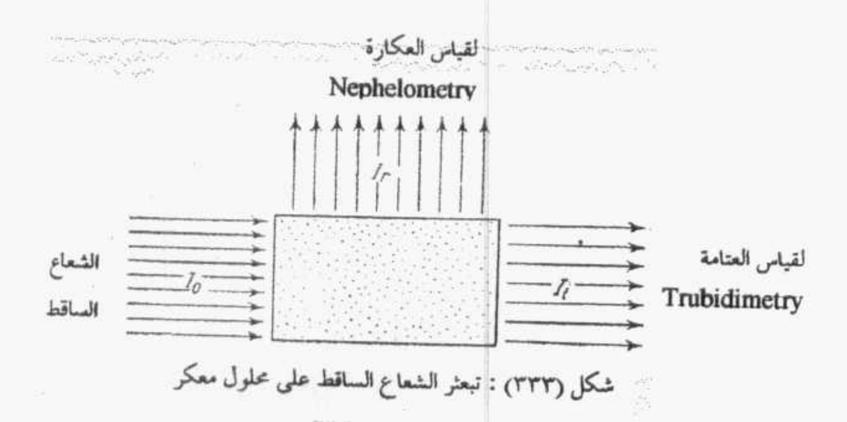
الموضوع التاسع

التحليل بقياس درجة التعكير
NEPHELOMETRY

٤٢٧ - مقدمة

تعتمد فكرة قياس التعكير أو العتامة على حقيقة ان الضوء عند مروره فى محلـول يحتوى على أجسام صلبة دقيقة عالقـة بـه فـى صـورة معلـق أو حبيبـات غرويـة فإنـه يتشتت (يتفرق)عن مساره الأصلى شكل(٣٣٣) .

وتعتمد التحليلات الخاصة بقياس التعكير Nephelometry علـى قيـاس كثافـة شعاع قوى وهاج بعد تشتته بواسطة الحبيبات الصلبة المعلقة فى السائل ،بينمـا تعتمـد التحليلات الخاصة بقياس العاتمة Turbidimetry على قياس الضعف (او الوهن) فى كثافة شعاع وهاج بعد مروره فى محلول يحتوى على حبيبات عالقة .



شكل (٣٣٣) : تبعثر الشعاع الساقط على محلول معكر

٤٢٨ - معادلة قياس التعكير

وتعتمد القياسات الخاصة بالتعكير على معادلة Rayleigh وهى

$$I_r = I_o\, k \frac{NV^2}{\lambda^4}$$

حيث I_r شدة الشعاع الضوئى المنعكس عن المحلول المعكر

I_o شدة الشعاع الضوئى الساقط (الأصلى)

k ثابت التناسب

N العدد الكلى لفتيات المادة الصلبة المسببة للعكارة

V حجم الفتيتة الواحدة

λ طول موجة الشعاع الساقط

و تؤول هذه المعادلة الى

$$\frac{I_r}{I_o} = k \frac{NV^2}{\lambda^4}$$

واذا حولنا الجانب الأيمن من المعادلة الى الاساس عشرة و جعلنا المجاهيل قوة لهذا الاساس وحسبنا ذلك عند طول موجب ثابت اصبح 10^{-KNV2} و عند اخذ اللوغاريتم السالب للطرفين تؤول المعادلة الى :

$$\log \frac{Ir}{Io} = -\, KNV^2$$

حيث K ثابت يتوقف على الطول الموجى و زاوية التشتت و يسمى معامل التفريق

N تركيز فتيتات المادة المعكرة

V حجم الفتيتات

و نلاحظ ان معادلة Rayleigh لقياس العكارة هى بذاتها علاقة (بير – لامبرت) السابق دراستها فى بند (٣١٩) مع اختلاف بسيط فى ان حلت V2 الدالة

على حجم الفتيتات بدلا من T الدالة عن سمك الوسط و كلاهما يعبر عن اثر حيز الوسط.

٤٢٩ – معادلة قياس العتامة

اما القياسات الخاصة بالعتامة فتعتمد على المعادلة التالية :

$$\log \frac{I_o}{I_t} = \mathrm{k} \frac{CTd^3}{d^4 + \alpha\lambda^4}$$

حيث I_o شدة الشعاع الضوئى الساقط (الأصلى)

I_t شدة الشعاع النافذ

C تركيز الفتيات فى المعلق المعكر

T سمك المحلول المعكر

d متوسط قطر الفتيات فى المعلق

α , k ثوابت تعتمد على طبيعة كل من المعلق وطريقة القياس

الطول الموجى للشعاع

و نلاحظ ايضا ان معادلة العتامة مستنتجة من قانون (بير – لامبرت) السابق شرحه فى بند (٣١٩) ونظرا لان كل من k ' d ' α'λ ثوابت اذن تؤول المعادلة الى

$$\log \frac{I_o}{I_t} = KCT$$

حيث K ثابت يسمى معامل العتامة الجزيئى و هو يعتمد على

(k – d - λ - α) و C تركيز الفتيتات فى المحلول و T سمك الوسط

٤٣٠ - ملاحظات على القياس

وفى قياسات العكارة والعتامة هناك مجموعة من الملاحظات التى يجب ان توضع فى الاعتبار هى :

(١) يجب ان تكون المحاليل المعكرة أو العتمة المراد قياسها مخففة جدا وذلك حتى تكون نسبة الفتيتات المترسبة نتيجة تزاحم الفتيتات فى المعلق قليلة جدا، ويمكن اهمالها .

(٢) يجب ان تكون المواد المعكرة شحيحة الذوبان جدا فى الماء حتى يمكن إهمال حاصل الإذابة لها عند التقدير .

(٣) يجب ان يكون للمعلق قدرة عالية على الثبات مع الوقت (أى لا يحدث له ترسيب بمرور الوقت) ولذلك تفضل الحالة الغروية Colloids عن حالة المعلقات العادية suspensions لان للمحاليل الغروية قدرة عالية على الثبات .

(٤) لما كانت المعادلات السابقة التى تعتمد عليها قياسات العكارة أو العتامة تعتمد بدورها على قطر وحجم الفتيته العالقة فى المعلق ، لذلك اذا ارادنا ان نحصل على نتائج صحيحة من تلك القياسات فيجب ان نهتم اهتماما كبيرا بطريقة اعداد العينة للتحليل وخاصة طريقة عمل المعلق او المحلول الغروى ، والعوامل التى تؤثر على حجم الفتيات هى :

أ- تركيز الايونات المسببة للترسيب

ب- النسبة بين تركيزات المحاليل المخلوطة

ج- درجة خلط المحاليل

د- معدل الخلط

هـ - الوقت اللازم لحدوث اعلى عتامة فى المحلول

و- ثبات الفتيات المكونة للعكارة او قابلتها للتفتيت والتفرق

ز- وجود الكتروليتات غريبة

ح- وجود مواد غير الكتروليتية

ط- درجة الحرارة

ى- وجود غرويات حافظة

ويمكن التغلب على كثير من العوامل المؤثرة على حجم الفتيات وتثبيتها فى القياسات بالاهتمام بطريقة اعداد العينة وكذلك بعمل معلقات قياسية على غرار المحاليل القياسية فى القياسات الضوئية Photometry وذلك بتثبيت نفس العوامل السابقة المؤثرة على حجم الفتيات فى كل المحاليل المقاسة سواء القياسية التى سوف ينسب اليها القياس أو القياسات المجهولة المراد تقدير المواد بها .

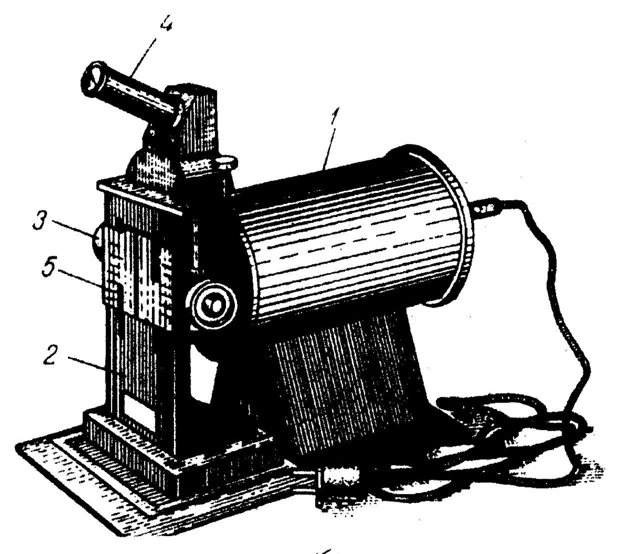
أجهزة قياس التعكير
NEPHELOMETERS

٤٣١ - تركيبها

وهى اجهزة تشبة الى حد كبير اجهزة القياسات الضوئية البصرية السابق ذكرها فى القياسات السابقة ويوضح (شكل ٣٣٤) منظر عاما لاحدها ويبين شكل (٣٣٥) رسما تخطيطيا لمسار الضوء فيها ، وهى تتكون من :

(١) مصدر ضوئى عبارة عن مصباح كهربى

(٢) مرشح ضوئى filter وتنحصر اهمية المرشح فى استخدام الجهاز لقياس شدة اللمعان Iuminescence ويرفع منه عند استخدام الجهاز لقياس التعكير



شكل (٣٣٤)

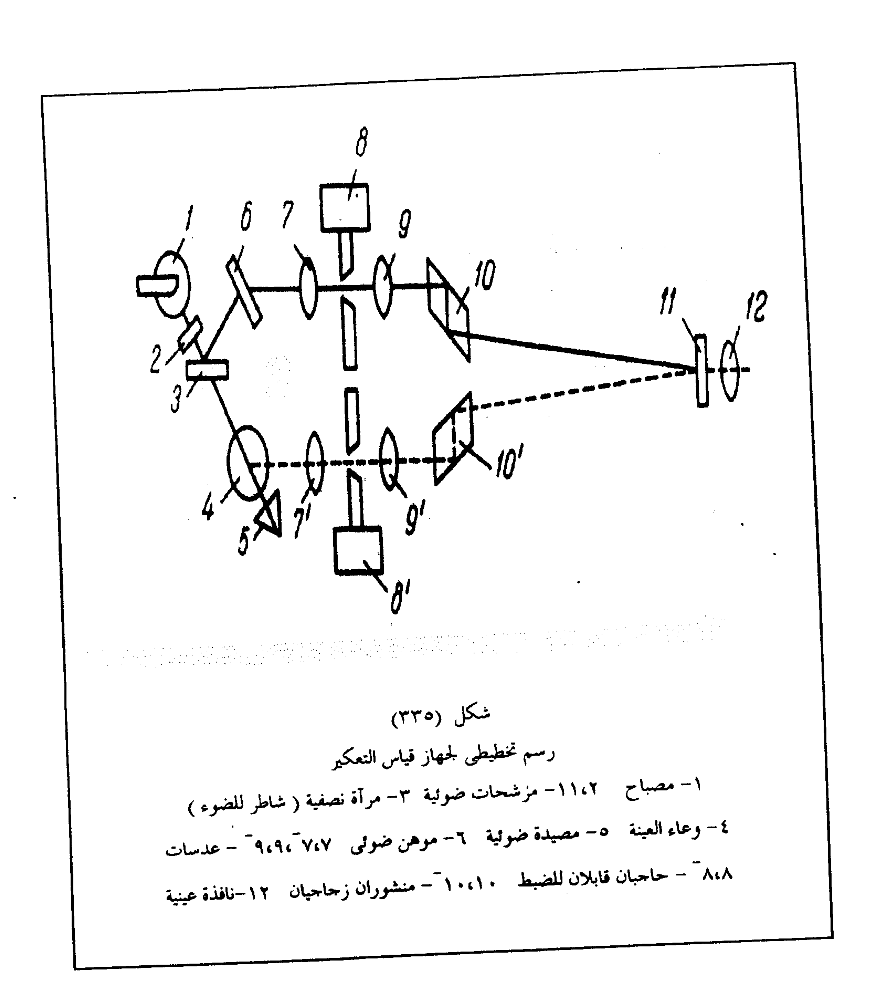
منظر عام لجهاز قياس العكارة

١- مصدر ضوئى ساطع ٢- حامل ٣- ضابط ٤- نافذة عينية ٥- تدريج

(٣) شريحة زجاجية عبارة عن مرآة نصفية نصفها عاكس فتقسم الشعاع الى نصفين ، نصف يسقط على العينة والاخر يسقط على الموهن .

(٤) خلية العينة وهى وعاء به معلق عند سقوط الشعاع الضوئى عليه ينعكس على فتيات العكارة ليستقبل على عدسات لامة ، واما الجزء النافذ منها فيمكن التخلص منه فى مصائد ضوئية رقم (٥) وذلك حتى لا ينعكس على جزء من الجهاز ويسبب اضاءة كاذبة .

(٦) الموهن الزجاجى Glass attenuator وهو عبارة عن طبقة من الزجاج شبه المعتم ويسقط عليها شعاعا مشابها للشعاع الساقط على العينة ، والغرض منها انها تقلل من شدة لمعان الشعاع الضوئى بحيث تجعله مشابها للمحلول المعكر .



شكل (٣٣٥)

رسم تخطيطى لجهاز قياس التعكير

١- مصباح ٢،١١- مرشحات ضوئية ٣- مرآة نصفية (شاطر للضوء)

٤- وعاء العينة ٥- مصيدة ضوئية ٦- موهن ضوئى ٧،٧¯، ٩،٩¯ - عدسات

٨،٨¯ - حاجبان قابلان للضبط ١٠،١٠¯ - منشوران زجاجيان ١٢-نافذة عينية

وعند هذه الخطوة يكون قد تكـون بالجـهاز شعاعان احدهمـا سبق مـروره علـى العينة (٤) وانعكس على فتيتاتها وجمع بواسطة عدسة لامـة (٧) واخـذت منـه حزمـة مناسبة بواسطة الحاجب (٨) ثم وجه بواسطة عدسة لامة (٩) الى منشور زجاجى (١٠) والاخر سبق مروره على الموهن الزجاجى(٦¯) ومر علـى اجـزاء مشـابه للشعاع الاول عدسة لامة ٧¯ ، وحاجب ٨¯، وعدسة ٩¯ ، ومنشور ١٠¯ .

ويسقط الشعاعان على مرشح ضوئى (١١) ثم يمران من خلال نافذة ينظر منها بالعين (١٢) .

٤٣٢-اسلوب القياس على الجهاز

(١) يوضع محلول خالى من المادة المقاسة (blank) فى وعاء العينة ويضبط حاجب العينة على صفر التدريج ثم ينظر من نافذة الرؤية ويساوى لمعان الشعاعان القادم من وعاء العينة والقادم من الموهن الضوئى عن طريق ضبط حاجب الموهن حتى التساوى .

(٢) يوضع اول محلول قياسى للمادة المعكرة المراد قياسها فيلاحظ ان الشعاع الصادر منها يكون اكثر لمعان ، يحرك حاجب العينة لتضيق فتحته حتى يتم التساوى وتؤخذ قراءته ، ويكرر هذا مع المحاليل ايضا القياسية الباقية .

(٣) يوضع معلق العينة المجهولة المراد قياسها فى وعاء العينة ،ويضبط حاجب العينة عند تساوى لمعان الشعاعان وتؤخذ قراءته

(٤) يرسم المنحنى القياسى للمعلقات القياسية ويوقع عليه قراءة معلق العينة المجهولة للحصول على التركيز من المحور الافقى ،ويمكن الاستعاضة عن الملاحظة المباشرة بالنظر ، وذلك باستخدام خلايا ضوئية photocells وذلك لزيادة دقة القياس ، وذلك بطرق مشابهة لتلك المستخدم فى القياسات الضوئية اللونية .

ونظرا لان قياس كل من الالوان والطيف والعكارة والعتامة تخضع لذات القانون فقد صممت بعض الاجهزة بحيث يمكنها قياس هذه الخصائص فى وقت واحد ويمثل شكل (٣٣٦) منظرا عاما لجهاز متقدم لقياس كل من الألوان والعكارة .



شكل (٣٣٦)
منظر عام لجهاز قياس الألوان والعكارة

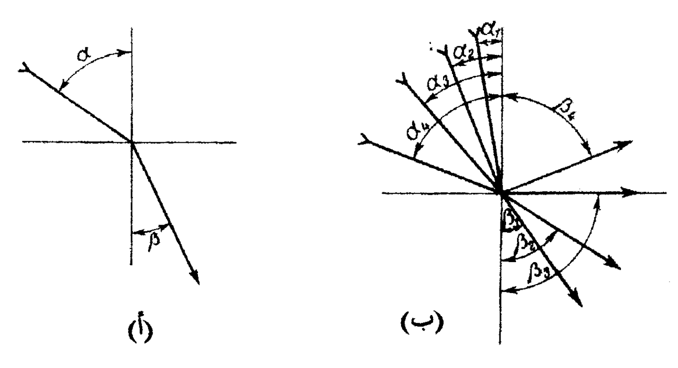
الموضوع العاشر

أساليب التحليل بالانكسار الضوئى
REFRACTOMETRY

٤٣٣- مقدمة

وتعتمد طرق التحليل بالانكسار الضوئى على تقدير معامل انكسار شعاع ضوئى نتيجة مروره على مادة مجهولة ، فمن المعروف أن الشعاع الضوئى عند مروره وعبوره من وسط الى آخر فانه يغير مساره ، ونقول عنه أن الشعاع قد انكسر أو انعطف ، ويجب أن نفرق بين انكسار او انعطاف الشعاع الضوئى وبين حيود الشعاع الضوئى ، فالانكسار أو الانعطاف يكون نتيجة عبور الشعاع من وسط الى اخر ، ولكن الحيود يكون نتيجة مرور الشعاع فى نفس الوسط من خلال ثقب صغير ، وعلى ذلك فإن الشعاع الضوئى – أو الحزمة الضوئية – المار فى خط ما عندما ينكسر ينحرف بزاوية معينة ويسير فى خط مستقيم اخر يميل عن الخط الاول بهذه الزاوية اما عندما يحيد نتيجة مروره من ثقب صغير فإنه يتفرق فى كافة الاتجاهات .

فإذا سقط شعاع ضوئى وصنع زاوية ما (α) مقاسه من العمود المقام على السطح الفاصل بين وسطين مختلفيى الكثافة الضوئية فإنه يسير فى الوسط الأخر بزاوية أخرى (β) مقاسه من نفس هذا العمود وتسمى الزاوية (α) زاوية السقوط وتسمى الزاوية (β) زاوية الانكسار . شكل (٣٣٧).



شكل (٣٣٧)
انكسار الضوء من الوسط الأقل كثافة الى الأعلى كثافة

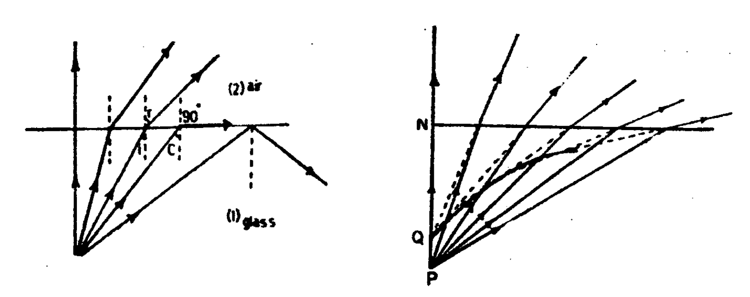
وتكون فى هذه الحالة زاوية السقوط (α) أكبر من زاوية الانكسار(β) ، امـا إذا سقط الشعاع مارا من الوسط الأكثر كثافة الى الاقل كثافة تكون زاوية السـقوط اصغر من زاوية الانكسار .

وتسمى العلاقة بين زاوية السقوط وزاوية الانكسار بمعامل الانكسار وهو رقـم ثابت لكل وسطين حيث ان

$$n = \frac{\sin(i)}{\sin(r)} = \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}$$

اى ان معامل الانكسار يساوى جيب زاوية الشعاع الساقط من الوسط الاعلـى كثافة(i) مقسوما على جيب زاويته فى الوسط الاقل كثافة(r) .

وعلى ذلك يكون معامل الانكسار بين وسطين يساوى رقما ثابتا عند مـــرور الشعاع الضوئى من احدهما الى الاخر ويساوى مقلوب هذا الرقم إذا مر شعاع مـــن الوسط الثانى الى الاول ، وكلما ذادت زاوية السقوط زادت زاوية الانكسار ايضـــا بحيث يظل معامل الانكسار ثابتا شكل (٣٣٨) فإذا وصلت زاوية الانكســار الى ٩٠° يخرج الشعاع المنكسر موازيا لحافة الحد الفاصل بين الوسطين وتسمى زاوية الانكسار هذه بزاوية الانكسار الكلية وتسمى زاوية السقوط المقابلة لها فى هذه الحالـــة زاويـــة السقوط الحرجة critical angle ويرمز لها بالرمز (C) شـــكل (٣٣٩) امـــا إذا ذادت زاوية السقوط عن زاوية السقوط الحرجة فإن الشعاع لاينفذ من الوسط الاخـر وينعكس على السطح الفاصل بين الوسطين كما ينعكس على المرآة .



شكل (٣٣٩)
زاوية الانكسار الكلية (c)

شكل (٣٣٨)
انكسار الضوء من الوسط الأكثر كثافة الى الأقل كثافة

ولما كان جيب زاوية الانكسار الكلية (جا r) عند هذه الدرجة يساوى ١ ، تؤول المعادلة السابقة الى

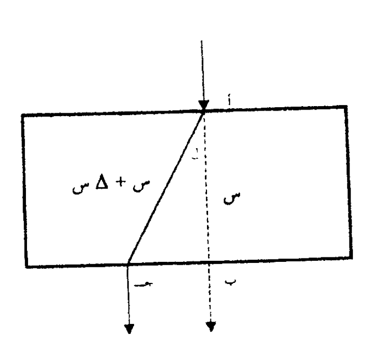
$$\sin(c)=\frac{1}{n} \quad \text{اى ان} \quad n=\frac{1}{\sin(c)}$$

حيث c هى زاوية السقوط الحرجة ، n هو معامل الانكسار وبمعرفة زاوية السقوط الحرجة يمكن تعيين معامل الانكسار.

هذه الفكرة هى الفكرة التى طوعت فى أجهزة التحليل بقياس الانكسار المعرفة باسم (Refractometers) اذ يتم تعيين معامل الانكسار الضوئى للمادة ومنه يمكن تقدير تركيزها حيث ان الكثافة الضوئية للمحلول تتناسب مع تركيزه كما سبق ان علمنا من قانون بير.

٤٣٤- تأثير الانكسار على الشعاع الضوئى

لنفرض ان شعاعا ضوئياً اخترق وسطاً اكثر كثافة ضوئية سمكه س كما فى شكل (٣٤٠) فإنه ينكسر عند (أ) بزاوية انكسار معينة تكون اصغر من زاوية سقوطه اى يسير فى خط يميل عن امتداد الخط الاصلى له بزاوية تساوى الفرق بين زاوية سقوطه وزاوية انكساره وليكن مقدارها (ل) ويستمر على ذلك حتى يخرج من هذا الوسط الوسط الى الوسط الاصلى فيصنع الخط أ،جـ وينكسر مرة اخرى عند (جـ) فينكسر مرة اخرى بزاوية انكسار اكبر من زاوية سقوط وهى بالطبع ستكون مساوية لزاوية سقوط الاولى على الوسط الاصلى ويخرج موازيا لمساره الاصلى .



شكل (٣٤٠)

تأثير الإنكسار على الضوء

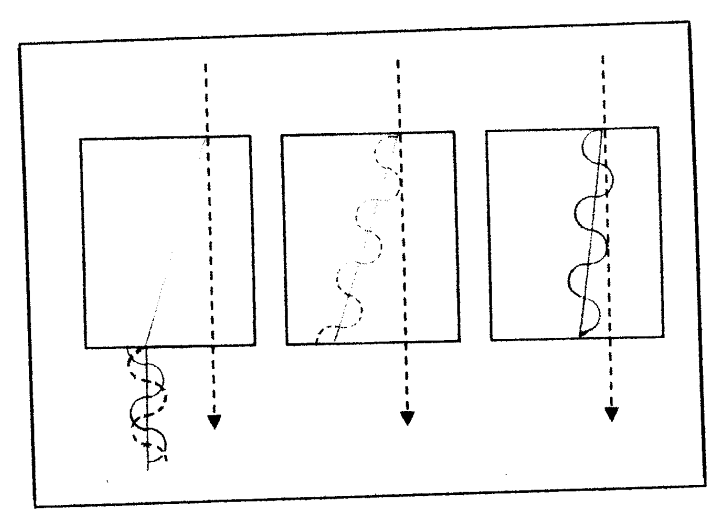
ولو تصورنا ان الشعاع الاصلى لم يقابل هذا الوسط الاكثر كثافة ومر فى طريقه من غير تغير فإنه سوف يمر فى الخط المستقيم (أ ب) المنقط .

ومن الطبيعى ان المستقيم (أ جـ) اطول من المستقيم (أ ب) دائما لانه وتـر المثلث القائم الزاوية (أ ب جـ) معنى ذلك انه نتيجة لانكسار الضوء فى وسط اكـثر كثافة ثم عودته الى وسطه الاصلى يكون قد قطع مسافة اكبر من المسافة التى كـان يمكن ان يقطعها لو لم يقابل هذا الوسط ، ومهما كانت الزاوية (ل) من الصغر فلابـد ان يكون الضلع (أ جـ) اطول من الضلع (أ ب) ، ومعنى ذلك ايضا انه سوف يقطـع هذه المسافة الاطول فى زمن اطول ويصنع عدد من الموجات خلالها اكثر.

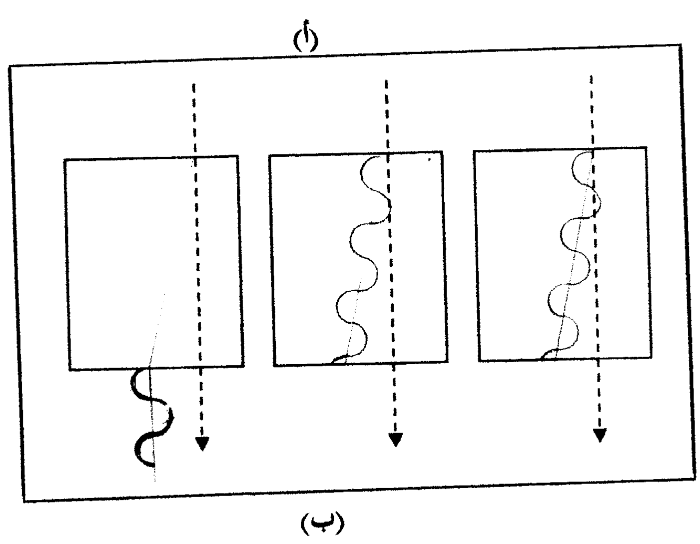
ومن الواضح انه كلما تغيرت زاوية الانكسار كلما تغير طول الخـط المـائل (أ جـ) وتغير تبعا لذلك الزمن الذى يقطعه الضوء من خلاله وتغيرت عدد موجاتـه المصنوعة خلال هذه المسافة ، فإذا كان التغير فى زاوية الانكسار طفيفا كان التغـير فى طول الخط المائل طفيفا وبالتالى قد يصل هذا التغير الى اقل من طول موجة الضوء .

فإذا فرضنا ان شعاعين ضوئيين سقط كل منهما على وسط ضوئـى مختلـف الكثافة الضوئية وكان سقوطهما بنفس الخطوة (اى بنفس النقطـة مـن الحركـة الموجية) كما فى شكل(٣٤١ - أ) .فإن خط انكسارهما سوف يختلف قليلا فى الطول نتيجة اختلاف زاوية انكسارهما وبالتالى يقطع احادهما الوسط الذى مر فيـه مثـلا بثلاث ذبذبات فى حين يقطع الاخر الوسط نفسه بثلاث ذبذبات وربع ذبذبة .

وعندما يخرج الشعاعان من هذا الوسط سوف يكونان مختلفين فى الخطوة بمقدار هذا الفرق فإذا تداخل هذين الشعاعين بعد ذلك اعطيا تداخلا اتلافيـا يقلـل مـن شدتيهما كما فى شكل (٣٤١) مقارنة الشكلين أ ، ب.



(أ)



(ب)

شكل (٣٤١)

تداخل الضوء بعد مروره وسط اكثر كثافة

وقد تم استغلال هذه الفكرة فى تصميم اسلوب قياس التركيزات المختلفة بدقـــة كبيرة عن طريق تقدير الاختلاف فى تأثيرها على انكسار الضوء المار فيه .

٤٢٥ـ فكرة القياس بإنكسار الضوء

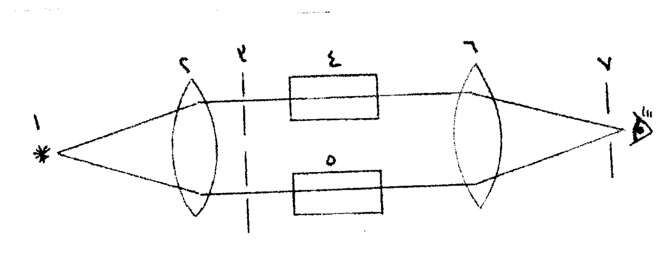
السوائل والمحاليل الشفافة تختلف فى كثافتها الضوئية وبالتالى تختلف فى معـــامل انكسار الضوء فيها . ويرجع اختلاف معامل انكسار الضوء فى المحاليل ضمن ما يرجع الى تركيز مادة (ما) فى هذا المحلول.

فإذا اتفق محلولان تماما فى معامل انكسارهما دل ذلك على تساوى تركيز المـــادة المذابة فى كل منهما . وعلى ذلك يمكن مقارنة تركيز عينه مجهولة بعينات قياسيه اذا ما امكن مقارنة معامل انكسار حزمة ضوئية فيها ويتم ذلك بمقارنة حال الضوء بعد عبور كل منها او بمعنى اخر متابعة حدوث التداخل لشعاعين ضوئيين نفذا فى محلولين منـــها فكلما كان التداخل بناءا اى ان الشعاعين اتفقا فى الخطوة اى سارا نفـــس المســـافة تساوت زاويتي انكسارهما اى يتساوى معامل انكســـارهما اى تســـاوى تركيزهمـــا والعكس بالعكس .

ولما كان لكل مادة او سائل او محلول معامل انكسار ثابت خاص به يمكن تعـين التغير فى تركيز المحاليل بمعرفة التغير فى معامل انكسارها اى التغير فى زاوية الســـقوط الحرجة لها .

ويجدر بنا ان نأخذ فكرة مبسطة عن عملية تقدير معامل الانكسار لمـــادة مـــا وذلك بدراسة ما يعرف بقياس التداخل Interferometry بواسطة أجهزة تســـمى مقاييس التداخل Interferometers .

عند سقوط شعاعان خارجان من مصدر ضوئى واحد (١) تم توازيهما بواسطة عدسة لامة (٢) ونفذا من ثقبين فى حاجب (٣) ومرا خلال وسطين متســـاويين فى السمك (٤) ، (٥) حيث امكن تجميعهما بواسطة عدسة لامة (٦) وامرارهما مـــن خلال نافذة (٧) للنظر اليها بـــالعين المجـــردة يكـــون ذلـــك نموذجـــا لجـــهاز . interferometer شكل (٣٤٢).



شكل (٣٤٢)
رسم تخطيطى لمقياس تداخل Interferometer
١- مصدر ضوئى ٢،٦ - عدسة ٣- حاجب ٤،٥ - وسطان متساويان فى السمك
٧- نافذة عينية

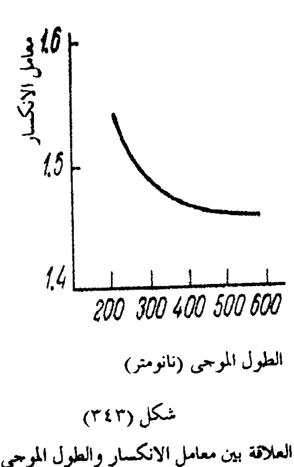
فإذا كان الوسطان ٤،٥ من نفس المادة أى معامل انكسارهما واحد فســـوف يصل الشعاعان فى وقت واحد الى العين بمعنى انهما يصلان متشابهان فى الخطوة وبالتالى يحدث لهما تداخلا بناءاً فيبدو الشعاع الضوئى اكثر وضوحا ، ولكن اذا كان احـــد الوسطين يختلف فى معامل انكساره عن الاخر فانهما يتداخلان بطريقتـــين مختلفتـــين وبالتالى لا يصلان بنفس الخطوة فلا يظهران للعين بنفس الوضوح السابق ، ويكـــون مقدار الاختلاف يتناسب مع مقدار الاختلاف فى معامل الانكسار للوسطين ، وتـــراه العين اقل وضوحا ، ولو استبدلت العين المجردة باجهزة اكثر دقة فى القيـــاس امكـــن

تقدير الاختلاف ولو كان قليلا جدا ومثل هذه الطرق تمكن عمليـــا مـــن تقديـــر الاختلاف فى معامل الانكسار لسائلين يوضعان فى محل الوسطين (٤) ، (٥) ولو كان الفرق بين معامل انكسارهما قليلا جدا ، وإذا عرفنا ان معامل انكسار المحلول يتوقـــف على مقدار تركيزه امكن تقدير تركيز المحاليل بتقدير الاختلاف فى معامل انكسارها

ومعامل انكسار اى مادة يتوقف على عدد من العوامل هى :

(١) الطول الموجى

فى معظم المواد يقـــل معـــامل الانكسار بزيادة الطول الموجى للضـوء الساقط ، ويظهر شكل (٣٤٣) علاقة معامل الانكسار بالطول الموجى للضوء الساقط .



الطول الموجى (نانومتر)

شكل (٣٤٣)
العلاقة بين معامل الانكسار والطول الموجى له فى الكوارتز

(٢) الطول الموجى لطيف الامتصاص

بعض المواد الملونة يتأثر معامل انكسارها بالاطوال الموجية للمنطقة التى تمتـــص عندها الضوء ، ولذلك عادة ما تقدر تبعا لأطوال موجية معينة ، ويوجد أربعة أطـوال اكثر انتشارا نذكرها فيما يلى :

جدول (١٨) معامل الانكسار عند خطوط الطيف الاربعة

رمز معامل الانكسار	الطول الموجي	رمز الطول	رمز الخط	اسم الخط
n_C	٦٥٦	λC	C	خط الايدروجين الاحمر
n_D	٥٨٩	λD	D	خط الصوديوم الاصفر
n_F	٤٨٦	λF	F	خط الايدروجين الازرق
n_G	٤٨٤	λG	G	خط الايدروجين البنفسجي

والاختلاف فى معامل الانكسار باختلاف هذه الخطوط مثله فى ذلـــك مثـــل الاختلاف فى معامل الانكسار نفسه من اهم الخصائص الطبيعية للمواد ويطلق علـــى الاختلاف فى معامل الانكسار اسم تشاتت المادة disperson

وهناك ثلاثة مقاييس للتعبير عن التشاتت للمادة هى :

١- التشاتت المتوسط Mean disperson

٢- معامل التشاتت Coefficient of dispersion

٣- التشاتت النوعى Specific dispersion

ويقاس التشاتت المتوسط (ويرمز له بـالرمز Δ_{FC}) بـالفرق بـين معـامل الانكسار عند خط الهيدروجين الازرق والاحمر كالاتى :

$$\Delta_{FC} = (n_F - n_C) \times 10^4$$

ويقاس معامل التشاتت و يسمى ايضا (رقم آب Abbe number) و يرمز له بالرمز(v_{FC}) كالاتى :

$$v_{FC} = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

و يقاس التشاتت النوعى و يرمز له بالرمز (δ_{FC}) بقسمة التشاتت المتوسط على الكثافة الضوئية النسبية للمادة كالاتى:

$$\delta_{FC} = \frac{(n_F - n_C)}{d} \times 10^4$$

الجدول (١٩) يوضح هذه المقاييس ومعامل الإنكسار عند خطوط الطيـــف فى بعض المواد

جدول (١٩) مقايس الانكسار لبعض المواد

المادة	الكثافة	n_C	n_D	n_F	Δ_{FC}	v_{FC}	δ_{FC}
الهبتان	٠,٦٨٣	١,٣٨٥٧٢	١,٣٨٧٦٤	١,٣٩٢٢٢	٥٠٠	٥٩,٦٣	٩٥,٢
كحول البيوتايل	٠,٨١	١,٣٩٧٢٠	١,٣٩٩٣٠	١,٤٠٤٤٩	٦٩,٩	٥٧,١٣	٨٦,٣
البيردين	٠,٩٧٨	١,٥٠٥٥٦	١,٥١٠٢٠	١,٥٢٢٢١	١٦٦,٥	٣٠,٦٤	١٧٠,٢

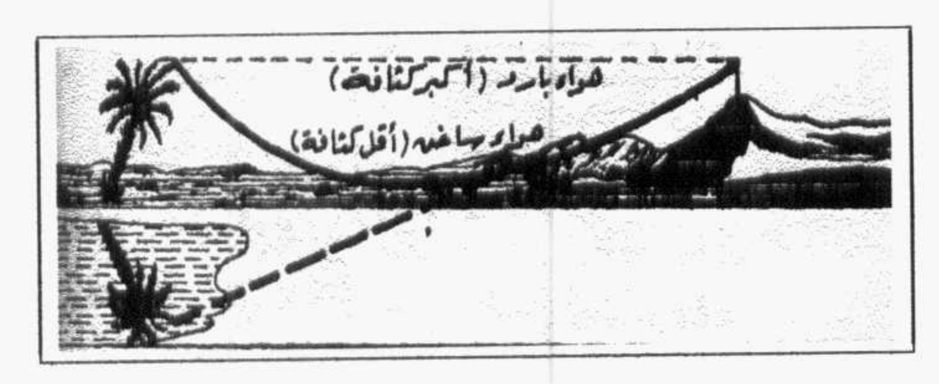
٣- درجة الحرارة

يتوقف معامل الانكسار ايضا على درجة الحرارة ، ولذلك يجب ضبط عـــامل درجة الحرارة عند التحليل باستخدام هذه الاساليب ، واختلاف درجة الحــــرارة ذو تأثير كبير وملحوظ على معامل الانكسار ، فكلما ذادت درجة الحرارة كلمــا قــل معامل الانكسار ويوضح جدول (٢٠) معامل الانكسار لبعض المواد مقدرا عند خـط الصوديوم الاصفر (n_D) وعند اختلاف درجة الحرارة .

جدول (٢٠) معامل الانكسار عند درجات حرارة مختلفة (على خط الصوديوم الاصفر)

درجة الحرارة	١٥م	٢٠م	٢٥م
الماء	١,٣٣٣٩٥	١,٣٣٣٠٠	١,٣٣٢٥٢
محلول كلوريد البوتاسيوم المشبع	١,٣٦٧٩٦	١,٣٦٨٥٣	١,٣٦٩٠١
الهواء الجوى	١,٠٠٠٢٧٦	١,٠٠٠٢٧٢	١,٠٠٠٢٦٨

ومن اهم ظواهر تأثير درجة الحرارة على معامل الانكسار ظاهرة الســـراب فى الصحراء فعند الظهيرة وارتفاع درجة الحرارة لرمال الصحراء ترتفع درجـــة حـــرارة الهواء الملامس لها عن الطبقة من الهواء التى تعلوها فيتغير معامل انكساره فيصنع وسطا ضوئيا اخر ولذلك تنعكس الاشعة الصادرة من هذه المرئيات عند الخط الفاصل بـــين هذه الطبقة الهوائية والتى اسفلها وعندما تسقط على عين الناظر من بعيد يظـــن انهـــا منعكسة على سطح بحيرة ماء (شكل ٣٤٤)



شكل (٣٤٤)
ظاهرة السراب فى الصحراء وقت الظهيرة

٤- ضغط الغاز

بالنسبة للغازات يتوقف معامل الانكسار لها على ضغطها والعلاقة بين معـــامل انكسار الضوء فى غاز ما وضغطه ودرجة حرارته تخضع للقانون التالى :

$$(n-1) = (n_0 - 1)\frac{p}{760}\left(\frac{1+\gamma p}{1+\alpha t}\right)$$

حيث ان n معامل الانكسار عند الضغط p ودرجة الحرارة t

n_0 معامل الانكسار للغاز عند معدل الضغط ودرجة الحرارة

p الضغط بالمم زئبق

γ ، α عوامل تتوقف على طبيعة الغاز فهى للهواء :

$\alpha = ٣,٦٧ \times ١٠^{-٣}$ ، $\gamma = ٧ \times ١٠^{-٧}$

(٥) التركيب والوزن الجزيئى

يتوقف معامل الانكسار للمادة على تركيبها الكيماوى وايضا علـــــى الـــوزن الجزيئى لها .

٤٣٦- الانكسار الجزيئى للمادة R Molecular refraction

وهو من الخصائص الهامة للمادة ويمكن تقديره طبقا للمعادلة التالية :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d}$$

حيث n معامل انكسار المادة

M الوزن الجزيئى لها

d الكثافة النسبية للمادة

والانكسار الجزيئى للمادة لا يتوقف على درجة الحرارة ولا على الضغـــط ولا على الحالة الطبيعية للمادة ، وهو خاصية غاية فى الاهمية فى الكيمياء التحليلية وهـــو يساوى بمجموع الانكسارات الذرية للعناصر المكونة للجزئ ، بمعـــنى ان الانكســـار الجزيئى لجزئ يتكون من عنصرين (A&B) يساوى بمجموع الانكسار الذرى للعنصر (A) + الانكسار الذرى للعنصر (B)

$$R_{AB} = R_A + R_B$$

وعلى نفس المنوال فان انكسار خليط من المواد يساوى بمجموع الانكســـارات الجزيئية للمواد المكونة للمخلوط . بمعنى ان الانكسار الجزيئى لمادة تتكون من خليـــط من المركبات (a) , (b) , (c) , يساوى

$$R_{mix.} = R_a C_a + R_b C_b + R_c C_c$$

حيث C هو الكسر المولى للعنصر فى المخلوط

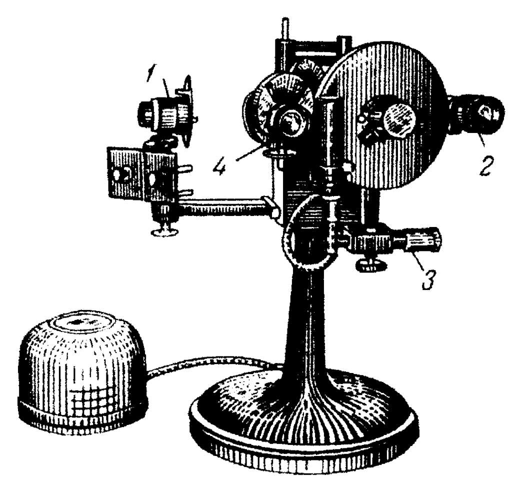
اجهزة قياس الانكسار الضوئى
REFRACTOMETERS

جهاز قياس الإنكسار ذو الكعكة
Pulfrich Refractometer

٤٣٧- وصف الجهاز

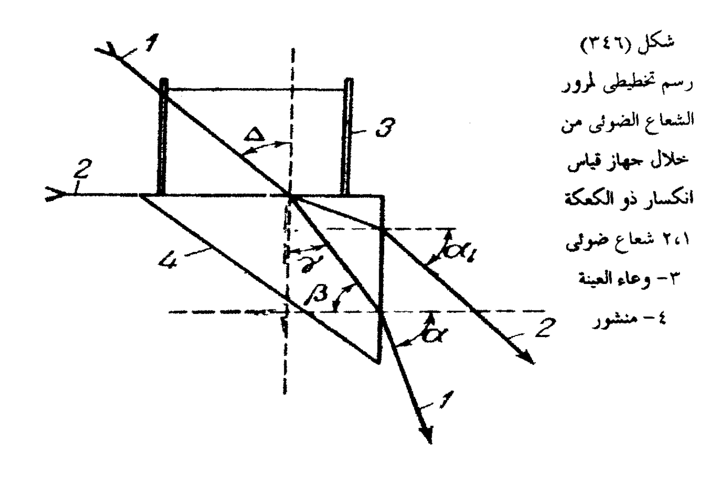
الشكل (٣٤٥) يبين منظرا عاما للجهاز ، ويبين شكل (٣٤٦) رسميا تخطيطيا لمرور الشعاع الضوئى فيه ، حيث يخرج الشعاع من المصدر الضوئى ويكثف بواســطة

عدسة لامة (١) ويمرر فى وعاء العينة ومنها الى منشور زجاجي وبعد انكسار الضـــوء يخرج من نافذة عينية .



شكل (٣٤٥) : جهاز قياس الانكسار ذو الكعكة **Pulfrich Refractometer**

١- عدسة لامة ٢- نافذة رؤية ٣- مكيرومتر مدرج ٤- عدسة للقراءة من على الكعكة الدوارة



شكل (٣٤٦)
رسم تخطيطى لمرور الشعاع الضوئى من خلال جهاز قياس انكسار ذو الكعكة
١،٢ شعاع ضوئى
٣- وعاء العينة
٤- منشور

٤٣٨ - طريقة عمل الجهاز

١-يوضع السائل المراد قياسة فى وعاء العينة ثم ننظر من النافذة العينـــة فـــنرى حقل الرؤية مضيئا لان الشعاع الضوئى اخترق السائل والمنشور واضاء حقل الرؤية .

٢-يحرك الضابط الذي يحرك بدوره مجموعة الوعاء والمنشور حركـــة دائريـــة فيتغير تبعا لذلك كل من زاوية سقوط الشعاع والزاوية التى تصنعها مجموعة الوعاء مع انبوبة النافذة العينية (زاوية الخروج أو الانكسار) ونستمر فى الدوران حتى تـــزول الرؤية من النافذة العينية ويصبح حقل الاضاءة مظلما بحيث ان أى اعادة ولو بحركـــة قليلة جدا الى الوراء او الى الامام يعيد اضاءة الحقل مرة اخرى .

٣- تقرأ زاوية الخروج (α) من الجهاز ويحسب منها معامل الانكسار للسائل . (n)

٤٣٩ - طريقة الحساب

من الشكل التخطيطى (٣٤٦) يمكن القول انه عند زوال الاضاءة من النـــافذة العينة تكون زاوية سقوط الشعاع الضوئى من السائل الى المنشور ٩٠° ويخرج الشعاع موازيا للحد الفاصل بين السائل والمنشور.

ولو فرضنا ان معامل الانكسار للسائل هو (n) ومعامل انكسار المنشور (N) وزاوية الانكسار فى المنشور (γ) وزاوية سقوطه عند الخروج (β) وزاوية انكســـاره عند خروجه الى الهواء (α) يمكن القول انه عند هذه الزاوية (٩٠°) تكـــون زاويـــة (γ) نهاية كبرى وبالتالى تكون كل من (β) ، (α) نهاية صغرى ومن قانون معامل الانكسار يمكن القول ان :

اى ان $\frac{N}{n} = \frac{\sin 90}{\sin \gamma}$ $\frac{n}{N} = \frac{1 \times n}{N} = \sin \gamma$

و بتربيع الطرفين اذن $(\sin \gamma)^2 = \frac{n^2}{N^2}$ ....(١)

و لكن $\frac{1}{N} = \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}$ اذن $\sin \beta = \frac{\sin \alpha}{N}$

و بتربيع الطرفين اذن $(\sin \beta)^2 = \frac{(\sin \alpha)^2}{N^2}$

و بما ان

$$(\sin \beta)^2 = [\sin (90 - \gamma)]^2 = (\cos \gamma)^2 = 1 - (\sin \gamma)^2 \quad ...(٢)$$

وبالتعويض عن قيمة ($\sin \gamma$) من المعادلة (١) وعن قيمة ($\sin \beta$) فى معادلة (٢)

اذن $\frac{(\sin \alpha)^2}{N^2} = 1 - \frac{n^2}{N^2}$ وبالضرب فى N^2 اذن

$n^2 - N^2 = (\sin \alpha)^2$ اذن $n^2 = N^2 - (\sin \alpha)^2$

$$n = \sqrt{N^2 - (\sin \alpha)^2}$$

حيث ان $(\sin \alpha)^2$ هى جيب الزاوية الحرجة

وبمعلومية معامل انكسار المنشور وهو ثابت فى الجهاز وبقياس الزاوية الحرجـــة يمكن معرفة معامل الانكسار (n)مباشرة امام قيم زواية (α) المختلفة .

وبعض انواع الاجهزة مجهزة بحيث تعطى قيمة (n) مباشرة على التدريج مـــع زاوية الخروج .

عداد آب للقياس بالإنكسار Abbe Refractometer

٤٤٠- وصف الجهاز

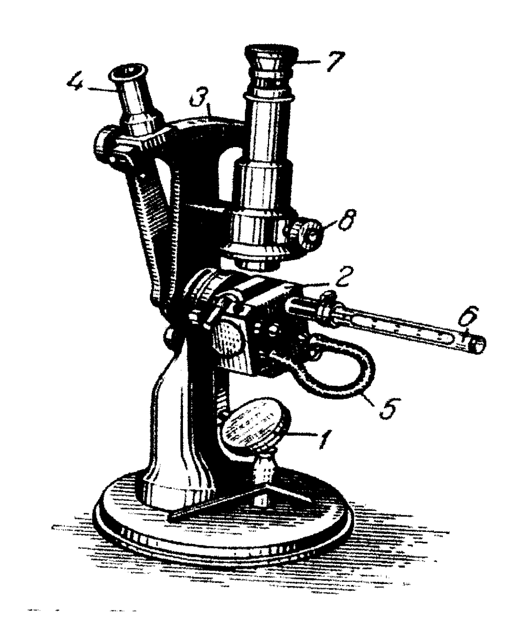
شكل (٣٤٧) يوضح مظهرا عاما لجهاز آب للقياس بالإنكسار (عـــداد آب) Abbe Refractometer والشكل(٣٤٨) يوضح رسما تخطيطيا لمسار الشـــعاع الضوئى فيه (أ) قبل الضبط ، (ب) عند ضبط الجهاز واخذ القراءة . كمـــا يوضـــح شكل (٣٤٩) منظرا عاما لنوع آخر من هذه الاجهزة

وهو يشبه فى اساسيات عمله الجهاز السابق ويمتاز عنه بمميزات أخرى هى :

(١) انه لايحتاج مثله الى ضوء موحد الطول الموجى وانما يستعمل فيه مصـــدر ضوء ابيض عادى.

(٢) انه لا يحتاج الى كمية كبيرة من محلول العينة ، اذ يحتاج الجـــهاز الاول الى حوال ٢- ٥ مل من السائل بينما يكفى الثانى نقطة واحدة أو نقطتين ، وبذلك فـــهو يناسب قياس تركيب الدموع وافرازات الانف وغيرها من السوائل التى يصعب جمـــع كمية كبيرة منها.

(٣) كما يحتوى على دورة مقفلة من تيار ماء ذو درجة حرارة ثابتة معينة يمكن ملاحظتها بواسطة ترمومتر ، وذلك لجعل درجة حرارة العينة والمنشور دائما ثابتة عند درجة واحدة يتم عندها القياس والحساب.



شكل (٣٤٧)

عداد آب للقياس بالانكسار

١- مرآة عاكسة

٢- منشور زجاجى

٣- تدريج

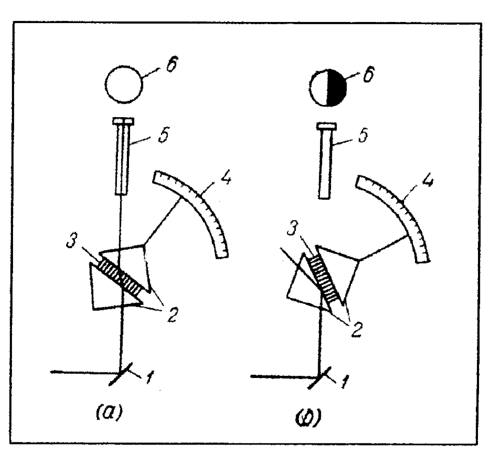
٤- عدسة قارئة

٥- دائرة الماء

٦- ترمومتر

٧- نافذة عينية

٨- ضابط تعديل



شكل (٣٤٨)

طريقة مرور الشعاع الضوئى فى عداد آب للقياس بالانكسار

١- مرآة عاكسة

٢- منشور زجاجى

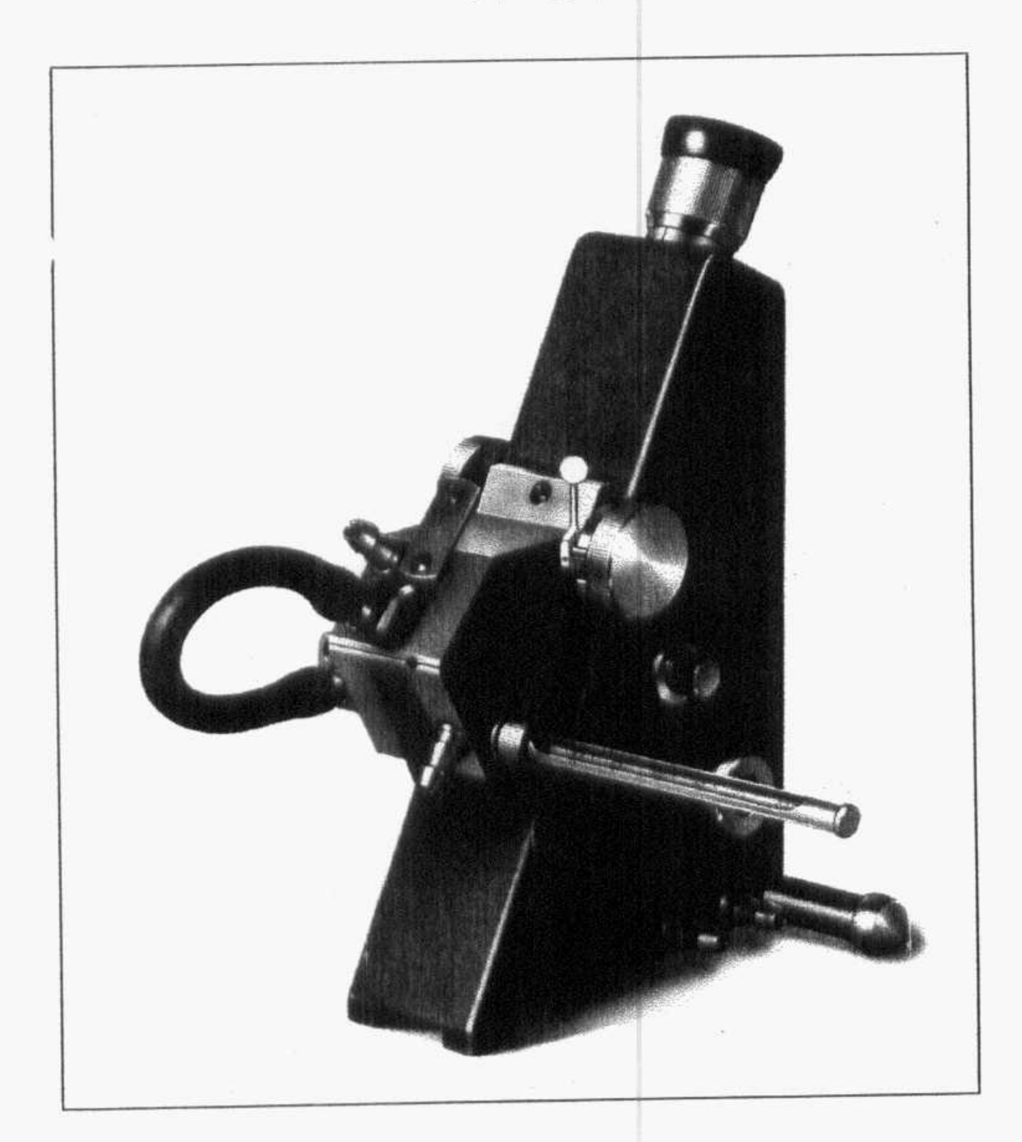
٣- طبقة رقيقة من المادة المراد قياسها

٤- تدريج للقراءة

٥- نافذة عينية

٦- حقل الرؤية

شكل (٣٤٩)
منظر عام لنوع متقدم من عداد آب



٤٤١-تركيب الجهاز و تشغيله :

ويتركب الجهاز من مصدر ضوء عادى يوجه بواسطة مرآة مستوية (١) فيسقط على مجموعة عبارة عن منشوران زجاجيان (٢) بينهما مسافة ضيقة توضع نقطة أو اثنين من العينة فيها ، فتكون فيلما بين المنشورين وينكسر الشعاع فيهما ويخرج موازيا لمساره الاول ، ليمر فى النافذة العينية (٥) فنرى حقل الرؤية مضيئا (٦) وتتصل مجموعة المنشوران والعينة بمؤشر يتحرك حركة دائرية زاوية على تدريج (٤) .

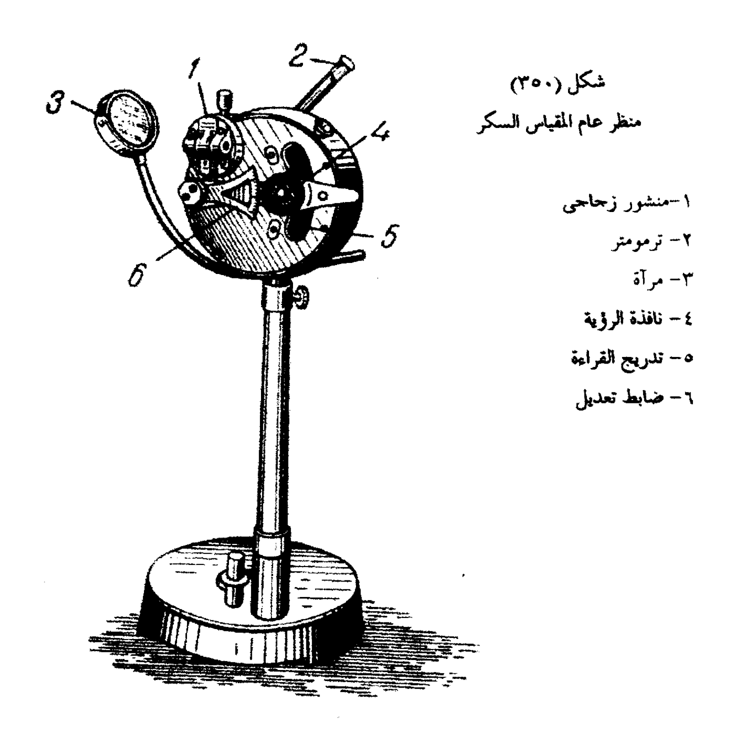
وعند تشغيل الجهاز توضع العينة وتوجه المرآة بحيث نرى حقل الرؤية مضيئا ، تحرك مجموعة المنشوران والعينة حتى يظهر حقل الرؤية مظلما تقاس الزاوية على التدريج ومنها يحسب معامل انكسار العينة .

اجهزة اخرى للقياس بالانكسار

٤٤٢- جهاز قياس كمية السكر
saccharimeter - refractometer

وهو جهاز قياس الانكسار وقد تم اعداده وتبسيط اجزائه ودمجها ليناسب تقدير تركيز السكر فى المحاليل بطريقة سهلة وسريعة (شكل ٣٤٥) وهو يشبه جهاز Abbe Refractometer الى حد كبير ، ويحتوى على منشورين زجاجين بينهما فراغ صغير توضع فيه العينة المراد قياسها ويمر عليهم (المنشورين والعينة) تيار مائى لتثبيت درجة الحرارة . ويعمل الجهاز بالضوء العادى ، ونظرا لان الجهاز معد اصلا لقياس تركيز السكر فان تدريجة يعطى الزاوية وفى نفس الوقت يعطى التركيز مباشرة ، وذلك

بوضع التركيز المقابل لكل زاوية ، حيث ان كل زاوية على التدريج تقابلـــها زاويـــة انكسار كبرى يقابلها معامل انكسار تقابلها درجة تركيز مع ثبات العوامل الاخرى .

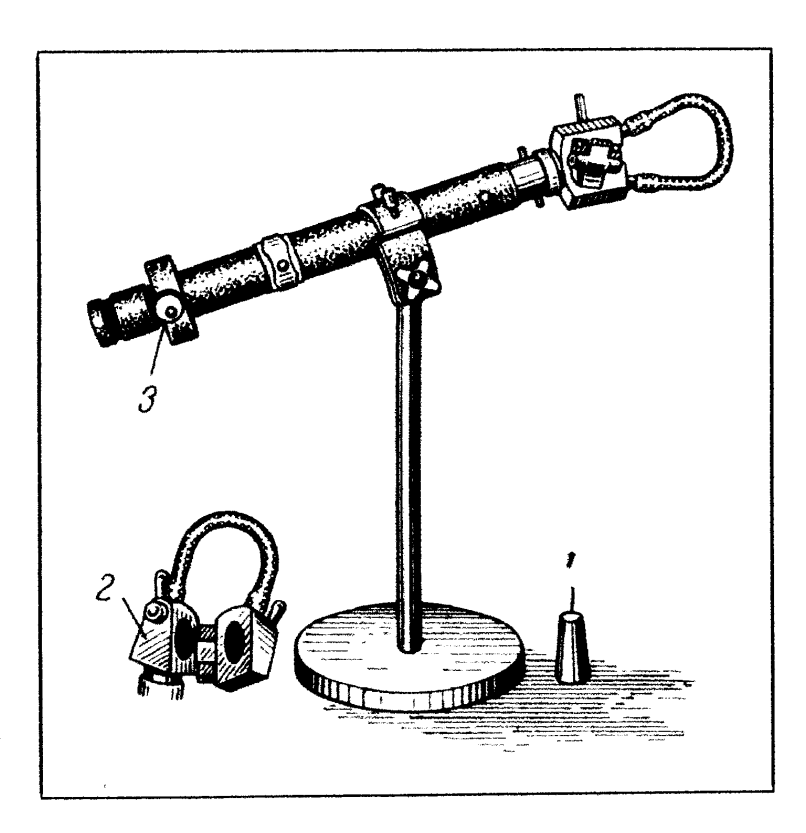


شكل (٣٥٠)
منظر عام المقياس السكر

١-منشور زجاجى
٢- ترمومتر
٣- مرآة
٤- نافذة الرؤية
٥- تدريج القراءة
٦- ضابط تعديل

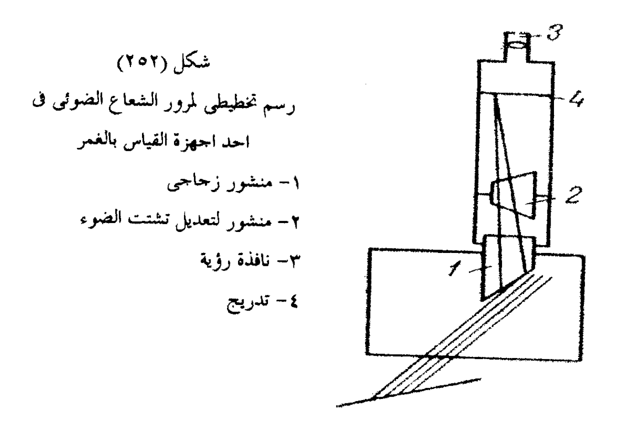
٤٤٣-مقياس الانكسار بالغمر Immersion refractometer

وهذا الجهاز شكل (٣٥١) يقيس معامل الانكسار باستخدام منشور مغمور داخل السائل المراد قياسه ، ولذلك فهو يقيس معامل الانكسار فيما بين ١,٢٥٤ ، ١,٦٤٧٠ فى هذا الجهاز يوجه شعاع ضوئى الى المنشور المثبت مع قصبة الجهاز وبداخل هذه القصبة السائل المراد قياسه وتلف القصبة حول نفسها بحيث يظهر حقل



شكل (٣٥١)
منظر عام لجهاز قياس للإنكسار بالغمر
١- منشور زجاجى ٢- منشور مزدوج ٣- مقياس بمؤشر قارئ

الرؤية فى النافذة العينية مظلما وعندها يكون الشعاع الساقط منطبقا علـــى ســطح المنشور السفلى السفلية ، وعندها يقرأ تدريج دوران القصبة وهو معد ليعطى معـــامل الانكسار مباشرة و شكل (٣٥٢) يوضح رسما تخطيطيا لمرور الشعاع الضوئى فى احد هذه الأجهزة.



شكل (٢٥٢)
رسم تخطيطى لمرور الشعاع الضوئى فى
احد اجهزة القياس بالغمر
١- منشور زجاجى
٢- منشور لتعديل تشتت الضوء
٣- نافذة رؤية
٤- تدريج

أجهزة تعمل بقياس التداخل

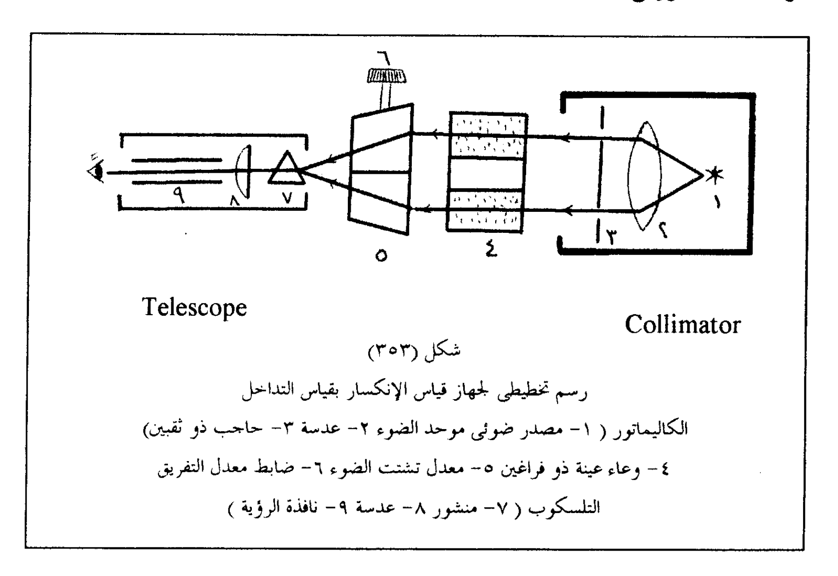
استخدام مقياس التداخل Interferometer

٤٤٤- وصف الجهاز

سبق ان ذكرنا فى اول هذا الموضوع بند (٤٣٤) كيفية الاستدلال بـــالتداخل على حدوث عملية الانكسار فى السوائل عند اختلاف تركيزها ولو بدرجة قليلة جدا ويعتبر هذا المقياس ادق المقاييس ويمكن منه قياس التركيزات المنخفضة جدا ويـتركب الجهاز اساسا من جهازين معروفين يكيفان معا لاعطاء النتيجة المطلوبة (شكل ٣٥٣)

الجهاز الاول :وهو المعروف باسم القصبة المجمعة (الكاليمـلتر) Collimator وهو جهاز يعطى شعاعين متساويين فى الطول الموجى متساويين فى الخطوة ومتوازيـلن

ومتقاربان ويتكون من مصدر ضوئى ذى طول موجى موحد وعدسة مجمعة وحاجب ذو ثقبين متجاورين .



شكل (٣٥٣)

رسم تخطيطى لجهاز قياس الإنكسار بقياس التداخل

الكاليماتور (١- مصدر ضوئى موحد الضوء ٢- عدسة ٣- حاجب ذو ثقبين)

٤- وعاء عينة ذو فراغين ٥- معدل تشتت الضوء ٦- ضابط معدل التفريق

التلسكوب (٧- منشور ٨- عدسة ٩- نافذة الرؤية)

الجهاز الثانى : تلسكوب Telescope وهو يقيس مقدار تداخل شعاعين من الضوء ويتكون من منشورين زجاجيين وعدسة لامة ونافذة عينية ويسمى الجهازان معا (المطياف) Spectrometer ويوجد بين الجهازين جزءان مهمان :

الجزء الاول : هو وعاء مزدوج للعينة به حجرتين متساويتين فى السمك يوضع بهما سائلان مختلفان فى معامل الانكسار أى مختلفان فى التركيز ، وفى حالتنا هذه يوضع فى احدهما المحلول المراد تقدير تركيزه وفى الاخر السائل المذيب فقط.

والجزء الثانى : هو معدل تفريق يعيد مقدار التغيير فى معامل الانكسار الى ما كان عليه ، ويتم ذلك بتحريكة بواسطة مفتاح به تدريج يعطى القراءة المطلوبة.

٤٤٥- كيفية عمل الجهاز

يوضع المحلولان فى مكانهما فى وعاء العينة المزدوج ، وينظر من نـــافذة الرؤيـــة فنرى حقل الرؤية مظلما ، يحرك ضابط معدل التفريق حتى تظهر الرؤية واضحـــة فى حقل الرؤية ، يقرأ التدريج ومنه يمكن معرفة الانكسار وبالتالى التركيز .

٤٤٦- تفسير عمل الجهاز

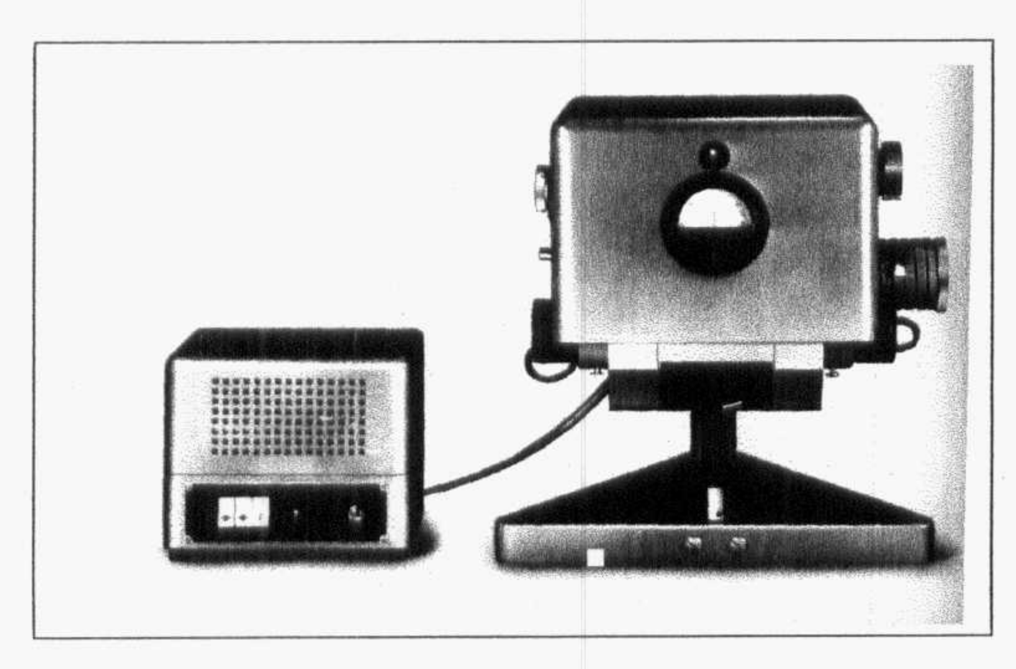
جهاز Collimator يعطى خطان من الشعاع متوازيان متساويان فى الطـــول الموجى متحدان فى الخطوة ، وعند مرورهما فى السائلين ، اذا كانا مختلفان فى التركـــيز يكونان مختلفين فى معامل الانكسار وبالتالى يخرجان مختلفـــان فى الخطـــوة ، وعنـــد تجميعهما بواسطة المنشور يعطيان تداخلا اتلافيا فتزول الرؤية ، ويتم تعديل التفريـــق بواسطة معدل التفريق حتى يصلح الفرق فى بداية الخطوة للموجة الصادرة من احـــد السائلين مع الاخر فيحدث تداخل بناء يعيد الرؤية مرة اخرى ، ومنها يقدر الفرق بين السائلين فى معامل الانكسار وبالتالى فى التركيز .

ويجب ملاحظة ان هذا الجهاز لا يقيس معامل الانكسار بل هو يعين الفرق بـين معامل الانكسار لسائلين بغض النظر عن معامل الانكسار لكل منهما علـــى حـــده والجدول (٢١) يبين معامل انكسار بعض المحاليل والسوائل .

كما يبين شكل (٣٥٤) منظرا عاما لنوع متقدم من اجهزة القياس بالإنكســـار يعمل كهربيا و بطريقة رقمية.

جدول (٢١) معامل الانكسار الضوئى لبعض المواد السائلة و المحاليل

سوائل المخلوط	معامل الانكسار
خلات الايثيل وخلات الاميل	١,٣٩٦ -١,٣٧٣
خلات الاميل والزايلين	١,٤٩٠-١,٣٩٦
بارا- ثيمين واحادى برومو البنزين	١,٥٥٩-١,٤٩٠
احادى برومو البنزين والبروموفورم	١,٥٩٨-١,٥٥٩
البروموفورم والفابرومونفثالين	١,٦٥٨-١,٩٥٨
الفابرومونفثالين ويوديد الميثايلين	١,٧٤٠-١,٦٥٨
محلول الكبريت واليودوفورم فى يوديد الميثايلين	١,٧٨٠-١,٧٤٠
محلول الكبريت واليودوفورم فى يوديد الميثايلين	١,٨٨٠-١,٧٨٠



شكل (٣٥٤)

منظر عام لنوع متقدم من اجهزة القباس بالإنكسار الضوئى

الموضوع الحادى عشر

التحليل بقياس شدة الضياء والتألق Luminescence

٤٤٧- مقدمة

سبق ان عرفنا ان ذرات المواد يمكن ان تمتص الطاقة ومن ثم تشع هذه الطاقة ، ويمكن إكساب الذرات هذه الطاقة فى صورة حرارية او ضوئية إلا ان بعض هذه المواد لها القدرة على إشعاع ضوء بارد من غير ان تثار بطاقة خارجية وتعرف هذه الأشعة الباردة الصادرة من هذه المواد بالضياء ويتسبب هذا الضياء عن أسباب مختلفة، ويسمى تبعا لكل مسبب باسم خاص :

* فقد يكون سببه قذف المادة بإلكترونات منطلقة من أشعة الكاثود ويسمى فى هذه الحالة بالضياء الكاثودى Cathode Iuuminescence وهو المسبب للضوء الفلوروسنتى Fluorescent light

* وقد يكون سببه فعل ميكانيكى نتيجة توزيع ما ببلورات المادة ، ويسمى بالضياء البللورى Triboluminescence

* وقد يكون سببه تفاعل كيميائى ويسمى بالضياء الكيميائى Chemluminescence

* وقد يكون سببه امتصاص طاقة ضوئية ويعرف باسم الوميض الضوئى Photoluminescence

إلا انه ايضا يمكن تسمية الوميض تبعا لطبيعة انبعاثه الى نوعين :

(١) الوميض الفوسفورى (الفوسفورسينسى) Phosphorescence إذا استمر لبعض الوقت بعد زوال سبب الوميض

(٢) الوميض الفلورى (الفلورسنسى) Fluorescence إذا توقف مباشرة بعد زوال سبب الوميض

ومن انواع الوميض السابق شرحها واحد فقط هو الذى يمثل المكانة الهامة فى التحليل الكيماوى والبيولوجى وهو المتسبب عن الطاقة الضوئية أو بمعنى أخر المسمى Phosphorescence ، كما انه يمكن تمييز نوعين تبعا لطبيعة العمليات التى تتم على المادة الوامضة :

(١) الوميض الذاتى Discrete - centre Iuminescence وهو يظهر عندما يمتص جزىء المادة طاقة ضوئية

(٢) وميض إعادة التوافق Recombination Iuminescence وهو يظهر نتيجة ترتيب بلورات المادة .

والنوع الأول من هذه الأنواع هو الأكثر استخداما فى التحاليل الكيميائية وابسط استخدامات قياسات الضياء فى التحاليل البيولوجية استخدامها فى التحليل الوصفى عن طريق التعرف على لون الضياء المنبعث من المادة فعلى سبيل المثال :

يعطى الكوكايين ضياءاً لونه ازرق ، ويعطى الكودايين ضياءاً اصفراً والنيكوتين ضياءاً بنفسجيا داكنا .

وفى الطرق المتقدمة للكشف الوصفى يمكن التعرف على المادة من شكل وطبيعة طيفها الضيائى الذى يمكن تسجيله لها ، أما استخدام قياسات الضيـــاء فى التحـــاليل البيولوجية الكمية فيكون عن طريق تقدير حاصل الضياء أو كثافة الضياء .

٨ ٤ ٤- حاصل الفلورة Fluorescence yield

يعرف حاصل الفلورة (التألق او الضياء) ويرمز له بالرمز الاغريقى (ρ) وينطق (رو) بانه **" النسبة بين الطاقة المشعة بالفلورة (E_f) والطاقة الممتصة (E_a) "** او انـه **" النسبة بين كثافة الطاقة المشعة (I_f) وكثافة الطاقة الممتصة(I_f) بواسطة المـــادة الوامضة "**

$$\text{اى ان}\quad \rho = \frac{E_f}{E_a} = \frac{I_f}{I_a} \qquad \therefore \qquad \rho I_a = I_f \qquad (1)$$

وبإستخدام قانون (بير – لامبرت) نجد ان

$$\frac{I_o}{I_a} = {}_{10}KCT \quad \text{اى ان} \quad I_a = I_o \; {}_{10}KCT$$

حيث ان I_o الضوء الساقط الأصلى ، I_a الضوء الممتص ، K ثـــابت تناســـب، C تركيز المحلول ، T سمك المحلول المار فيه الضوء ، و بالتعويض فى المعادلة (١) عــن قيمة I_a نجد ان

$$I_f = I_o \rho \; {}_{10}KCT \quad \text{اى ان} \quad \frac{I_f}{I_a} = \rho KCT$$

حيث ان :

I_f الضوء المشع بالتألق ، I_o الضوء الأصلى

C تركيز المحلول ، T سمك الوسط

ρ حاصل الفلورة ، K ثابت التناسب

ولو اعتبرنا حاصل الفلورة ρ مضروبا فى ثابت التناسب K هو الثابت F أصبحـــت المعادلةالخاصة بالضياء كما يلى: $\frac{I_f}{I_o}=10^{FCT}$ أى $\log.\frac{I_f}{I_o}=FCT$

وهى تشبه تماما معادلة (بير-لامبرت) و حاصل الفلورة يكون دائما اقل من الواحــــد الصحيح ويتوقف على عدة عوامل منها>>

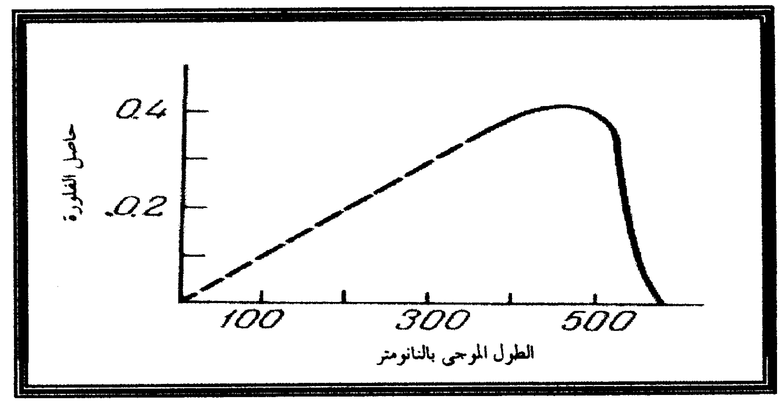
٤٤٩ ـ العوامل التى تؤثرعلى حاصل الفلورة

(١) **طبيعة المادة المفلورة :** فعلى سبيل المثال حـــاصل الفلـــورة للمحلـــول الكحولى للرودامين rhodamine يبلغ ٠,٩٧ فى حين انه يكون للفلــــور ٠,٥٣ و للكلوروفيل يكون ٠,٠٩٥ فقط .

(٢) **الطول الموجى** :(فى حالة استخدام ضوء ذو طول موجى موحد) و يمثــل شكل (٣٥٥) العلاقة بين حاصل الفلورة و الطول الموجى و يبين الشكل ان حـــاصل الفلورة للمادة الواحدة يتغير من الصفر الى حوالى ٠,٤ مابين الطول الموجى صفر الى ما يقرب من ٥٠٠ نانومتر ثم يعود فيقل الى الصفر مرة اخرى بعد هذا الطول بقليل.

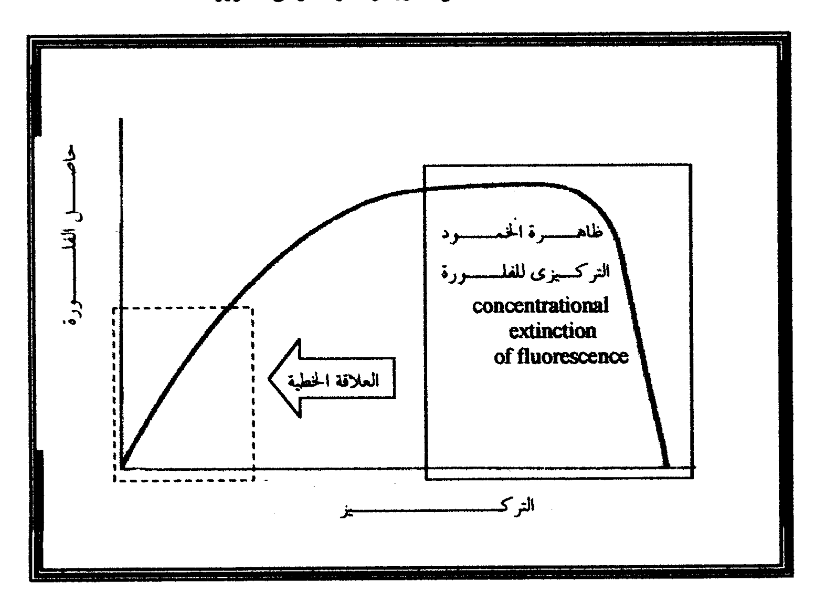
وعلاقةحاصل الفلورة مع الطول الموجى تختلف من مادة الى اخرى فعلى ســبيل المثال فان انخفاض حاصل الفلورة من القمة الى الصفر فى الرودامين يقع بين الطـــول الموجى ٦٠٠ و ٦٢٠ نانومتر فى حين يكون للفلوروســـين بـــين ٥٢٠ و ٥٤٠ و للكوانين ما بين ٤٣٠ و ٤٥٠ نانومتر.

(٣) **تركيز المادة المفلورة :** يتأثر حاصل الفلورة بتركيز المادة المفلـــورة تـــأثرا كبيرا وواضحا فى التركيزات المنخفضة ثم يظل ثابتاً تقريبا عند الصفـــر بعـــد هـــذه التركيزات ، و تتمثل العلاقـــة بين حاصل الفلورة و التركيز فى الشـــكل الناقوســـى



شكل (٣٥٥)

علاقة بيانية بين حاصل الفلورة و الطول الموجى للفلوروسين



شكل (٣٥٦)

علاقة حاصل الفلورة بالتركيز وظاهرة الخمود التركيزى للفلورة

الطبيعى (شكل ٣٥٦) حيث يزيد حاصل الفلورة مع زيادة التركيز بداية من الصفر ممثلا فى الشكل بنقطة الاصل و تكون الزيادة مطردة و خطية تقريبا حتى مستوى تركيز معين يختلف من مادة الى اخرى حيث يثبت عند هذا المقدار قليلا ثم ينخفض حاصل الفلورة مع زيادة التركيز حتى يصل الى الصفر و يعرف هذا الانخفاض بظاهرة الخمود التركيزى للفلورة concentrational extinction of fluorescence.

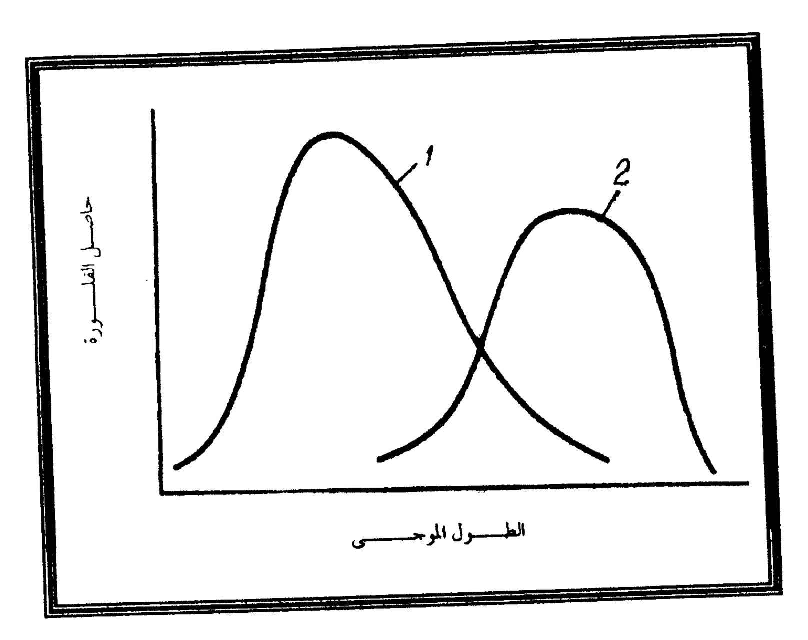
وبناء على ماسبق يقدر حاصل الفلورة دالا على التركيز فى تقدير التركيزات المنخفضة للمواد ، وقد وجد ان التركيزات الفعاله فى القياس بطرق الفلورة باستخدام حاصل الفلورة تكون مابين ١٠^-٧ ، ١٠^-٤ مول

(٤) درجة الحرارة :

يقل حاصل الفلورة بزيادة الحرارة (شكل٣٥٧) وتعرف هذه الظاهرة بالخمود الحرارى للفلورة temperature extinction of fluorescence

شكل (٣٥٧) علاقة حاصل الفلورة بدرجة الحرارة

(٥) pH (درجة تركيز الايون الايدروجينى) فى المحلول : وليس لهذا التأثير قاعدة معينة فى تأثيره ، فقد يؤدى الى رفع حاصل الفلورة فى بعض المواد فى حين قد يؤدى الى خفض حاصل الفلورة فى مواد اخرى كما يتضح من شكل (٣٥٨).



شكل (٣٥٨)

تغير حاصل الفلورة بتغير الحموضة و القلوية (pH)

١- محلول حمضى ٢- محلول قلوى

(٦) المذيب : فمثلا حاصل الفلورة للكلورفيل - أ يساوى ٠,٣٢ اذا كان مذابا فى اى من البنزين أوالداى أوكسان أو الاثير بينما يكون ٠,٣ اذا كان مذابا فى الأستون او الهكسانول الحلقى ، و يكون ٠,٢٣ فقط اذا كان مذابا فى الميثانول او الايثانول.

وبالنسبة للكثافة الفلورونية فتتوقف على وجود المواد الغريبة فى المحلول وعلى ذلك فتقل جدا مثل هذه الشوائب وتفتقد اهميتها فى القياسات الكمية فى التحاليل البيولوجية .

اجهزة قياس الفلورة
FLUORIMETERS

٤٥٠ ـ مقدمـة

تعتبر الاجزاء الرئيسية لاجهزة قياس الفلورة تشبة الى حد كبير اجزاء اجـــــهزة القياس اللونية الرئيسية وهى :

(١) مصدر ضوئى (٢) مرشح ضوئى
(٣) وعاء العينة (٤) حاجب
(٥) وحدة قياس الكثافة الضوئية للفلورة

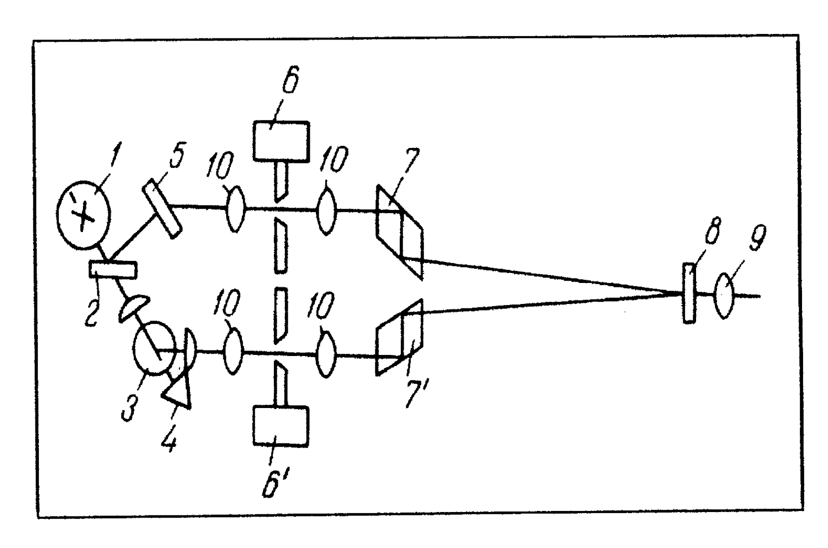
وتستخدم مع اجهزة قياس الفلورة مصادر ضوئية تعطى اشعة قصيرة الطـــــول الموجى (فوق بنفسيجية) وذلك باستخدام مصابيح زئبقيـــة أو تســـتخدم الضـــوء الشمسى وهو غنى بالاشعة فوق البنفسجية ، وتستخدم لذلك انواع من المرشـحات ، والهدف منها هو امتصاص الاشعة المرئية من مصدر الضوء وتمريـــــر الاشـــعة فـــوق البنفسجية فقط .

٤٥١- مقياس الفلورة المزدوج Fluorimeter

والشكل (٣٥٩) يوضح رسما تخطيطيا لاهم اجزائه الضوئية ومسار الضوء فيها . ويلاحظ ان هذه الاجزاء تشبه الى حد كبير نفس الاجزاء الرئيسية لاجـــهزة قيـــاس العكارة Nephelometers ولذلك يصلح هذا الجهاز لقياس الفلورة والعكـــارة فى نفس الوقت.

ويمر الشعاع من مصباح الزئبق الى طبقة زجاجية تقسيمه نصفـــين متســـاويين احدهما ينفذ الى العينة والاخر ينعكس على موزع ضوئى اما الشعاع الاول فيســـبب

حدوث فلورة للعينة وبالتالى تشع العينة F ضياء فلوريا يمكن تجميعه بواسطة عدسة وامراره من خلال ثقب دقيق فى حاجب قابل للضبط ثم على منشور ليوجهه فى اتجاه المرشح الضوئى ثم الى نافذة الرؤية .



شكل(٣٥٩)

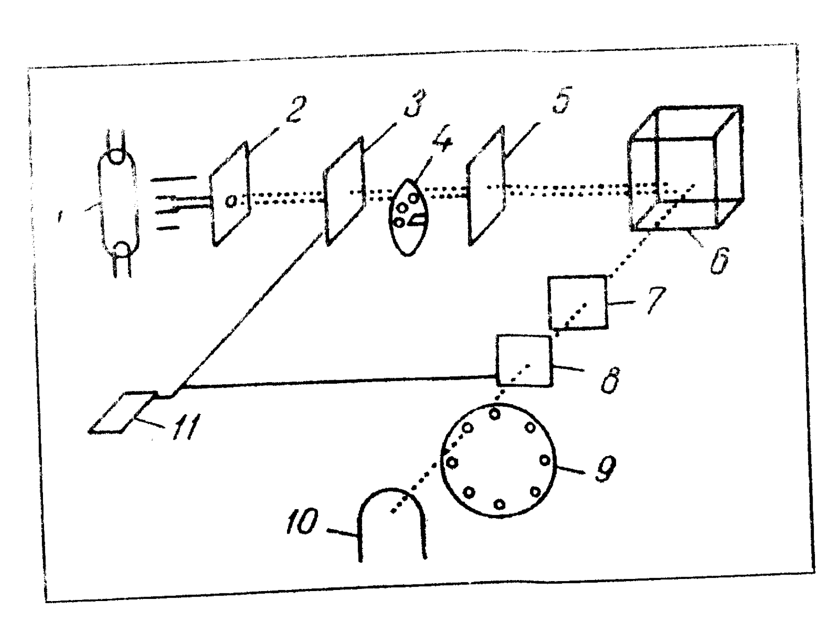
رسم تخطيطى لجهاز الفلورة المزدوج

١- مصباح زئبقى ٢- شريحة زجاجية تنفذ نصف الضوء و تعكس نصفه
٣- وعاء العينة ٤- منشور يعمل كمصيدة للضوء ٥ - موزع ضوئى ٦، ٦َ- حواجب
٧ ، ٧َ- مناشير معينة الشكل ٨- مرشح ضوئى ٩- نافذة الرؤية ١٠- عدسات

اما الشعاع الثانى فيمر من الموزع على نفس الخطوات، التى مر فيها الشعاع الخارج من العينة حتى يتم استقباله من نافذة الرؤية ويمكن مقارنة نصفى حقل الرؤية ويستخدم ضابط الحاجب الخاص بموزع الضوء للتحكم فى شدة اضاءة الشعاع الخارج منه حتى يتم تساوى الاضاءة فى النصفين ويقرا التدريج الذى صنعه مفتاح ضبط الحاجب للدلالة على حاصل الفلورة .

٤٥٢ - مقياس الفلورة الكهروضوئية
Photoelectric fluorimeter

وفيه لا يتم مقارنة حقلى الرؤية البصرية بالعين المجردة وانما يتم قيـــــاس شـــدة الفلورة بواسطة خلية كهروضوئية وفيما عدا ذلك لا يختلف فى اجزائه الاساسية عـــن الجهاز السابق ويتميز هذا الجهاز بالدقة والحساسية العالية والشـــكل (٣٦٠) يمثـــل الأجزاء الرئيسية ومسار الشعاع الضوئى فى نوع من هذه الاجهزة .



شكل (٣٦٠)

رسم تخطيطى لجهاز الفلورة الكهروضوئى

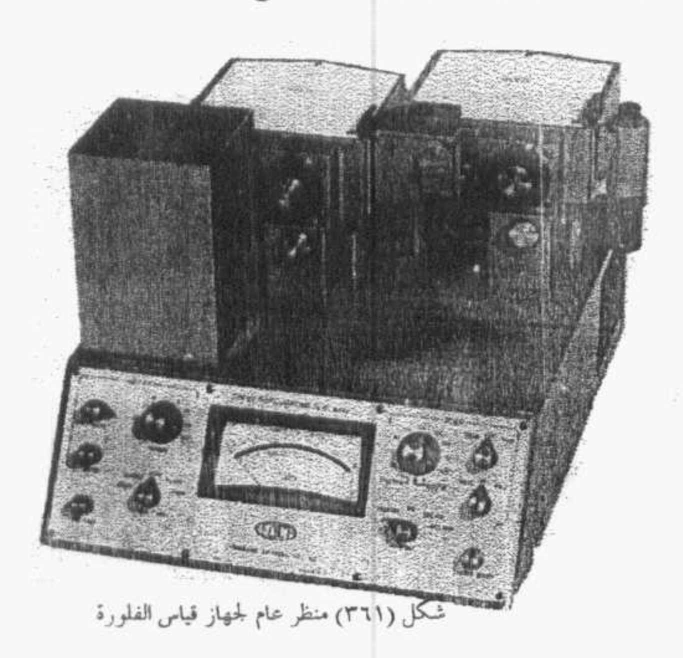
١- مصباح زئبقى ٢ ، ٧ – حواجب ٣ ، ٨ – بابان متحركان ٤- حاجب قابل للضبط
٥- مرشح ضوئى ٦- وعاء العينة ٩- ثقوب فى مرشح ضوئى خاص ١٠- خلية كهروضوئية
١١- مفتاح ضبط

وفى هذا الجهاز يستقبل شعاع ضوئى من مصباح زئبقى على حاجب يعطى شعاعين متوازيين ، وعند فتح البابان فى ٣ ، ٨ يمكن تمرير هذين الشعاعين او منعهما من المرور فى حالة عدم القياس ، ويتم التحكم فى ذلك بواسطة مفتاح خاص .

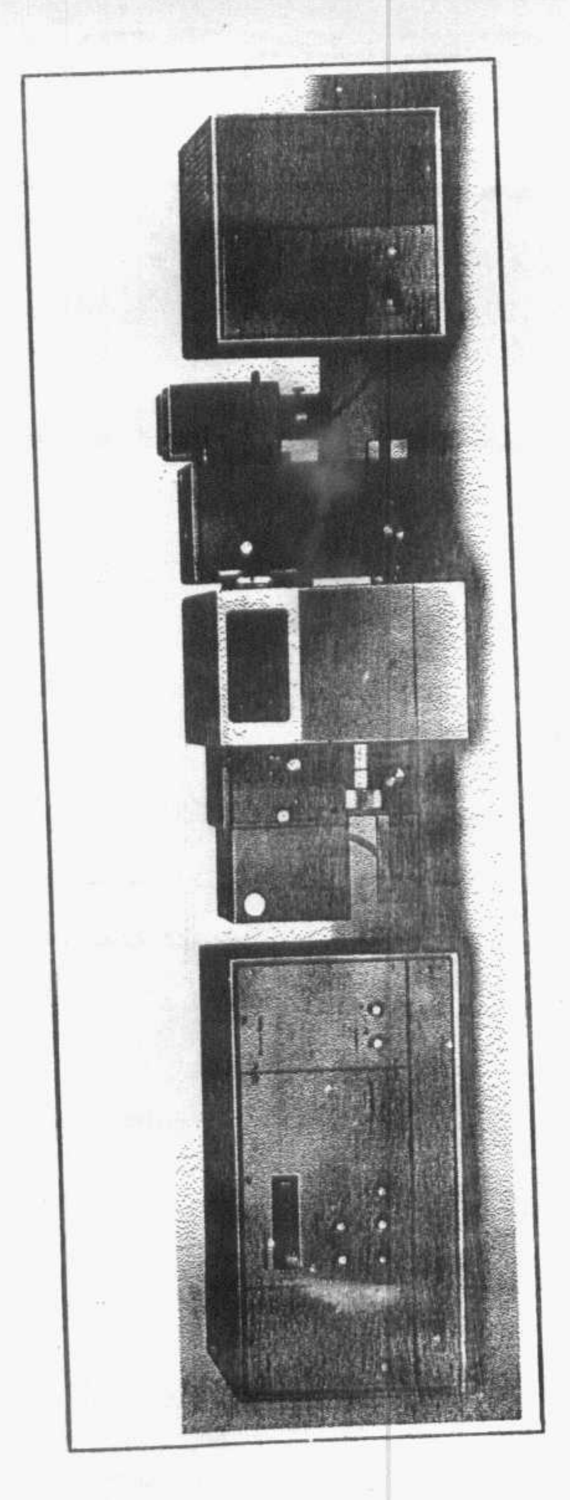
يمر الشعاع من حاجب متغير الثقوب يمكن التحكم فى كثافة الضوء النافذ منه حسب الحاجة ويمر الشعاع بعد ذلك الى مرشح يمتص الاشعة المنظورة ويسمح فقط بمرور الاشعة فوق البنفسجية ثم يسقط على وعاء العينة ومن ثم على العينة المراد قياسها

يخرج الانبعاث الفلورى من العينة مباشرة فيمر من خلال حاجب ثم من خلال موضح خاص على مرشح ضوئى (٩) ثم يستقبل على خلية كهروضوئية لتقديره كهربيا .

و يوضح شكل (٣٦١) منظرا عاما لاحد هذه الأجهزة كما يوضح شكل (٣٦٢) منظرا عاما لجهاز متقدم من هذه الانواع .



شكل (٣٦١) منظر عام لجهاز قياس الفلورة



شكل (٣٦٢)
منظر عام لجهاز متقدم لقياس الفلورة

الموضوع الثانى عشر

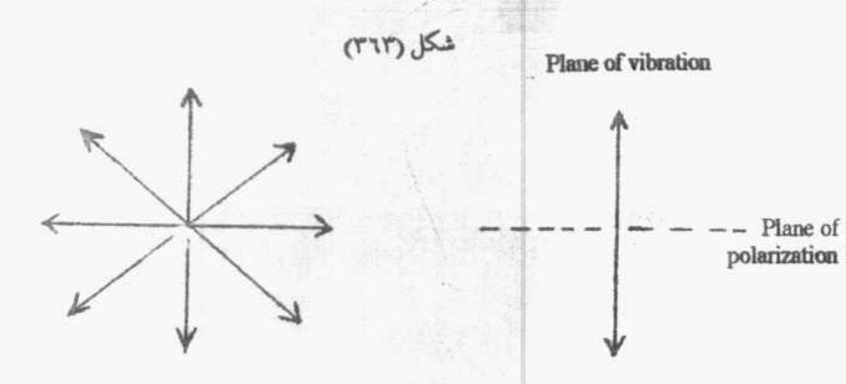
التحليل بقياس الاستقطاب الضوئى

POLARIMETRY

٤٥٣ ـ مقدمة

من أساسيات النظرية الكهرومغنطيسية لانتشار الضوء أن الضـــوء ينتشـــر فى موجات فى كافة الاتجاهات شكل (٣٦٣ ـ أ) ولكن عند مرور الضوء فى بعـــض البلورات يفقد هذه الخاصية السابقة حيث يقتصر سيره على اتجاه واحـــد فقـــط ، ويسمى عندئذ انه شعاع مستقطب شكل (٣٦٣ ـ ب) ، ويسمى الاتجـــاه الـــذى يسلكه الشعاع باتجاه ذبذبة الشعاع المستقطب باسم Plane of vibration بينما يسمى الاتجاه العمودى على اتجاه الشعاع باسم اتجاه الاستقطاب Plane of polarization .

شكل (٣٦٣)



(أ) ضوء طبيعى natural rays

(ب) شعاع مستقطب polarzed rays

ويمكن تقسيم جميع المواد والمحاليل بالنسبة للتأثير فى الضوء المستقطب الى قسمين أساسيين :

القسم الأول :

مواد لها قدرة على تغيير مسار الضوء أو بمعنى أخر ان لها خاصية إدارة مستوى الضوء المستقطب rotating وتسمى مواد لها نشاط ضوئى Optically active وهى مواد لم يتوفر لجزيئاتها عناصر التماثل symmetry وخاصة بالنسبة للمركبات العضوية.

القسم الثانى :

مواد ليس لها هذه القدرة وتسمى مواد ليس لها نشاط ضوئىOptically inactive والنشاط الضوئى للمواد يتوقف على عاملين هامين هما :

(١) التشابك البلورى لها crystal iattice

(٢) التركيب البنائى لجزيئات المادة molecular structure

وبناء على هذين العاملين يمكن التميز بين نوعين من حالات النشاط الضوئى للمواد هى :

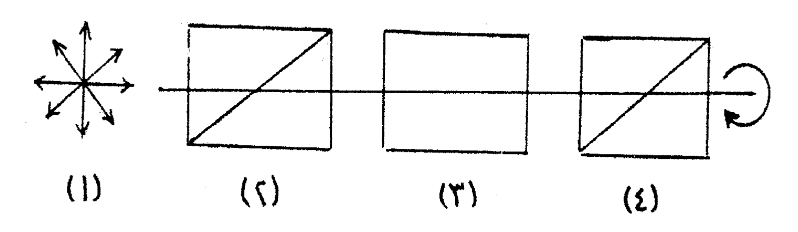
النوع الأول : ويشمل البلورات الصلبة مثل الكوارتز وكلورات الصوديوم .

والنوع الثانى : ويشمل السوائل أو الغازات أو المواد وهى فى حالة سائلة أو فى صورة محاليل أو فى الحالة الغازية ومن أمثلة هذا النوع ، الجلوكوز ، وحمض الطرطريك والمورفين ، وغيرها .

وقد استخدمت خاصية إدارة المركبات والمواد للضوء المستقطب وسيلة لتقدير تركيزات المركبات فى محاليلها أو مخاليطها ، ويستعمل فى ذلك جهاز يسمى مقياس الاستقطاب Polarimeter ، ويتكون أساسا من :

١- مصدر لضوء أحادى الطول الموجى مثل لهب الصوديوم
٢- منشور نيكول Nicol ويسمى باسم المنشور المستقطب Polazer
٣- منشور متحرك يسمى بالمنشور المحلل analyzer وهو قابل للدوران
٤- المادة المراد قياسها و توضع بين المنشورين كما يوضح شكل (٣٦٤).

فى بعض انواع المستقطبات الحديثة تستعمل (بدلا من منشور النيكول) بعض المواد التى لها القدرة على امتصاص الضوء العادى جزئيا وتكون ضوء مستقطب له نصف شدة إضاءة الضوء الأصلى و يستخدم فى ذلك وسائل تسمى صفائح الضوء المستقطب Polaroid sheeting وهى تتكون من صفائح البلاستيك ينغمس فيها على مسافات صغيرة جدا بلورات ابرية رقيقة من كبريتات الايودوكينون ، ويمكن عمل المستقطب والمنشور المحلل من مثل هذه الشرائح المحصورة بين شرائح زجاجية وهى ارخص من منشور النيكول.



شكل (٣٦٤)
رسم تخطيطى عام للأجزاء الرئيسية لجهاز Polarimeter
(١) ضوء ذى طول موجى موحد (٢) منشور نيكول مستقطب
(٣) المحلول المراد قياسه (٤) منشور نيكول محلل للضوء

٤٥٤- الدوران النوعى

وهو عبارة عن زاوية الدوران الناتجة من جرام واحد من المـــادة الفعالـــة فى واحد سنتيمتر مكعب فى طبقة طولها ديسمتر واحد ، فاذا استعملناضوء الصوديــوم (خط D) الذى طول موجته (λD = ٥٨٩ نانومتر) ، فان الدوران النوعى يحسب باستعمال المعادلة التالية:

$$\alpha = \frac{\beta}{LC}$$

حيث α الدوران النوعى

β زاوية الدوران

L طول الانبوبة مقدرة بالديسيمتر

C التركيز بالجرام لكل مل

و لسهولة الحساب يمكن تحوير المعادلة بحيث يقاس طول الانبوبة بالسنتيمتر و التركيز بالجرام لكل ١٠٠ مل فتكون:

$$\alpha = \frac{\beta.10^3}{lc}$$

وهذه المعادلة تصلح للمركبات مع السوائل النقية واذا اريد تقدير الدوران النوعى لمادة فعالة ضوئيا : يوزن من (١٠٠ - ٥٠٠ ملجم) من المادة النقية وتـــذاب فى دورق معيارى حجم ٢٥ مل وتكمل بالمذيب (ماء ، كحول اثيلى ، كلورفورم أو خلط من الكحول الاثيلى والبيريدين) الى العلامة ، تؤخذ كمية تملاء انبوبــة Polarimeter ويقدر الدوران النوعى ثم تعمل تخفيفات مختلفة ويقدر الدوران النوعى فى كل مرة

وفى حالة التقدير النوعى للسوائل النقية يمكن استعمال نفس المعادلـــة الســـابقة مـــع تحويرها لتناسب الكثافة بدلا من التركيز ، اى ان

$$\alpha = \frac{\beta . 10}{lG}$$

حيث α الدوران النوعى

β زاوية لدوران

l طول قصبة المحلول بالسنتيمتر

G الكثافة النوعية للسائل

جدول (٢٢) الدوران النوعى لبعض السكريات عند اطوال موجية مختلفة

السكر	الطول الموجي نانومتر	الدوران النوعي واتجاهه
السكروز	٤٠٠	+ ١٤٩,٩
	٤٥٠	+١٢٢,٢
	٥٠٠	+٩٩,٨
	٥٨٩	+٦٦,٨
الفركتوز	٤٤٧	-١٦٦
	٤٧٩	-١٥١
	٥٠٨	-١٣٧
	٥٣٥	-١٠٧
	٥٨٩	-٩٠
	٦٥٦	-٧٦
الايفدرين	٤٠٥	+٦,٢٨
	٤٣٦	+٢,٩٦
	٥٤٦	صفر
	٥٨٩	٠,٢٤

٤٥٥ - العوامل التى تؤثر على الدوران النوعى

(١) تركيز المادة المذابة

فزيادة التركيز يزيد من الدوران النوعى ، وعلى سبيل المثال يزيـــــد الـــدوران النوعى لسكر1-fructose - levulose فى مدى تركيز من ٤-٤٠جم / ١٠٠ مــل معامل مقداره ٠,١٠٨ × س حيث (س) هى تركيز المحلول فى هذا المدى .

(٢) درجة الحرارة

زيادة الحرارة تقلل من الدوران النوعى ففى المركب السابق على سبيل المثال يقل الدوران النوعى فى مدى درجة الحرارة من صفر الى ٤٠ْم بمعامل مقداره ٠,٥٦ ×ت حيث (ت) درجة حرارة المحلول فى هذا المدى .

(٣) المذيب

فقـــد وجـــد علـــى ســـــبيل المثـــــال ان مــــادة عضويـــــة مثـــــل α - Camphor -d - carboxylic acid يكون دورانها النوعى فى المذيـــــات التاليـــة كالاتى :

فى الماء	+٧٣,٣
فى البنزين	+ ٦٠
فى الكحول	+١٨

(٤) الطول الموجى

وعلاقة الدوران النوعى بالطول الموجى مسألة غاية فى التعقيد وليس لها قـــاعدة عامة ، ولكن يجب عند التحليل بطرق الاستقطاب الضوئى الوضع فى الاعتبار الطـول

الموجى عند القياس لتوحيده فى جميع القياسات ، ومصدر الصعوبة فى هذا الموضـــوع هو وجود اكثر من مادة واحدة فى المحلول فى وقت واحد ، وعلى ذلك يكون تأثـــير الطول الموجى المستعمل ايا كان مختلفا بالنسبة للمواد المختلفة الموجـــودة فى المحلـــول ومختلفا ايضا بالنسبة لتركيز كل منها .

(٥) الوقت

فى بعض الحالات لوحظت اختلافات فى قيمة الدوران النوعى مع تركها مـــدة من الوقت وتسمى هذه الظاهرة فترة التسوية Mutaration

اجهزة قياس الاستقطاب الضوئى
POLARIMETERS

٤٥٦ ـ مقياس الاستقطاب الدقيق
Precision polarimeter

ويبين شكل (٣٦٥ ، ٣٦٦)رسماً تخطيطا لهذا الجهاز ومنظرا عاما له وهـــو يتكون كما فى الرسم التخطيطى من ثلاثة اجزاء رئيسية هى:

الجزء الاول : الجزء المستقطب Polarizing part أو (المستقطب الضوئـــى (Polarizer

الجزء الثانى : المثبت الحرارى Thermostat

الجزء الثالث : الجزء المحلل Analyzing part او (المحلل الضوئى Analyzer)

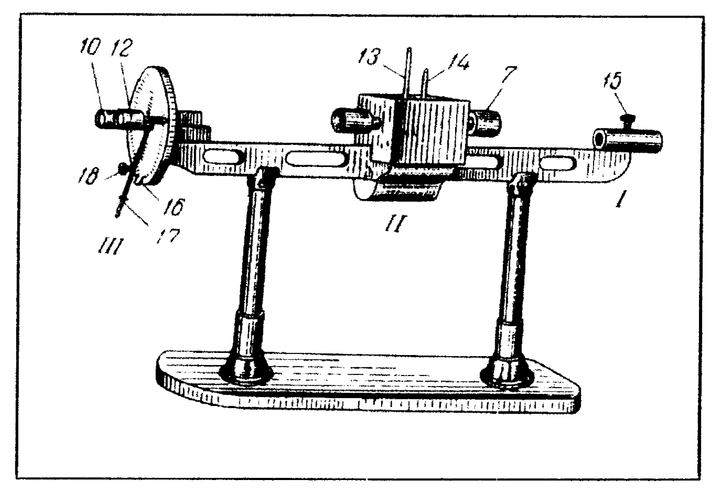
ويستخدم فى هذه النوعية من الاجهزة مصدر ضوئى موحد الطول الموجى مـــن المشعل الصوديومى ليعطى خط ضوئى (D) يستقبل منه حزمة ضيقة بواسطة حاجب

لتسقط على مستقطب Polarizer ويضبط محلل الضوء Analyzer على وضـــع الصفر وذلك باستخدام ضابط دقيق .

11 10 6 9 8 6 7 6 5 4 3 2 1

شكل (٣٦٥) رسم تخطيطى لمقياس الاستقطاب الدقيق

١- مصدر ضوئى ٢- حاجب قابل للضبط ٣ ، ٩- عدسات لامة ٤- مستقطب ضوئى ٥- منشور نيكول محورى ٦- حواجب ٧- وعاء العينة ٨- منشور محلل ٩- عدسة لامة ١٠- عوينة ١١- نافذة العوينة



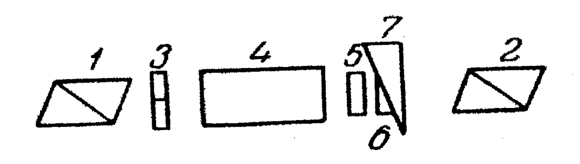
شكل (٣٦٦) منظر عام لمقياس الاستقطاب الدقيق

١- مصدر ضوئى ٢- حاجب قابل للضبط ٣ ، ٩- عدسات لامة ٤- مستقطب ضوئى ٥- منشور نيكول محورى ٦- حواجب ٧- وعـــاء العينـــة ٨ – منشـــور محـــلل ٩- عدسة لامة ١٠- عوينة ١١- نافذة العوينة ١٢- عدســـة قراءة ١٣- ضابط الحرارة (ترمومتر) ١٤- محرك للتقليب ١٥- ضابط منشور النيكول ١٦- تدريج ميكرومترى ١٧- مفتاح الضبط على الصفر ١٨ - مسمارلولبى

يدار منشور النيكول المحورى حتى يلاحظ تماثل نصفى نافذة الرؤية فى الاضاءة ثم يملاء مثبته الحرارى بالزيت او الماء ويسخن حتى درجة الثبات الموضحة على الجهاز وتملا انبوبة العينة بالعينة المراد قياسها مع ملاحظة عدم وجود أى فقاعات هوائية بها ، وتوضع فى مكانها فى المثبت الحرارى وينتظر حتى ثبات درجة الحراة فى الترمومتر ، يحرك المحلل الضوئى باستخدام الضابط الكبير ثم الدقيق حتى تتساوى الاضاءة فى نصفى نافذة الرؤية ، وتحسب زاوية الدوران.

٤٥٧ – مقياس الاستقطاب لتقدير السكر
Saccharimeter Polarimeter

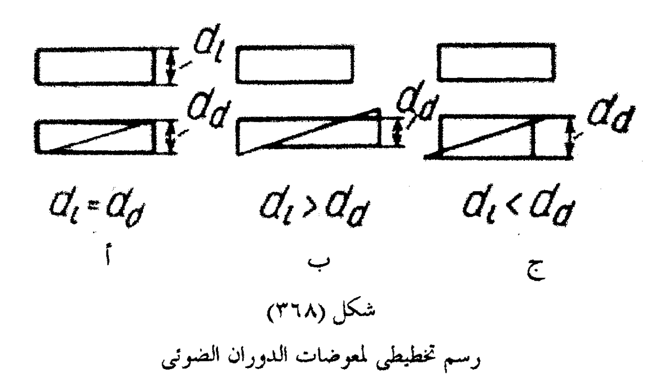
يوضح الشكل (٣٦٧) رسما تخطيطيا لاحد هذه الاجهزة حيث يستخدم مع الجهاز مصدر اضاءة وهجى عادى بدلا من المشعل الصوديومى ويتم اختيار الطول الموجى الموحد عن طريق مرشح ضوئى مناسب ، وهو يشبه الى حد كبير الاساليب العامة لهذا النوع من الاجهزة الاستقطابية ويناسب تقدير السكر فى محاليله السكرية ويمكن قراءة تركيز السكر مباشرة من تدريجة بدلا من استخدام جداول التحويل فى الاجهزة الاخرى .



شكل (٣٦٧) رسم تخطيطى لجهاز قياس تركيز السكر بالاستقطاب
١- مستقطب ضوئى ٢- معوض ضوئى (مكافىء) ٣- منشور كوارتز مزدوج ٤- وعاء العينة
٥- صفيحة الدوران اليمينى ٦- حابور ثابت ٧- صفيحة الدوران اليسارى

٤٥٨- معوض الدوران (المكافئ الاستقطابى) Compensator

وهذه المعوضات تستخدم مع العديد من انواع اجهزة قياس الاستقطاب وخاصة المستخدمة فى قياس تركيز السكر ، و عموما تعرف الاجهزة التى تستخدم هذه المعوضات او المكافئات باجهزة الاستقطاب ذات المكافئ Compensating polarimeter ، وابسط انواع هذه المعوضات يتكون من شريحة من الكوارتز متوازية السطوح ذات انحراف ضوئى يمينى وشريحتين مثلثتين مثل الخابور (او الاسفين) ذات انحراف ضوئى يسارى كما فى شكل (٣٦٨) ويمكن لهذه الشرائح ان تنزلق على الاخرى .

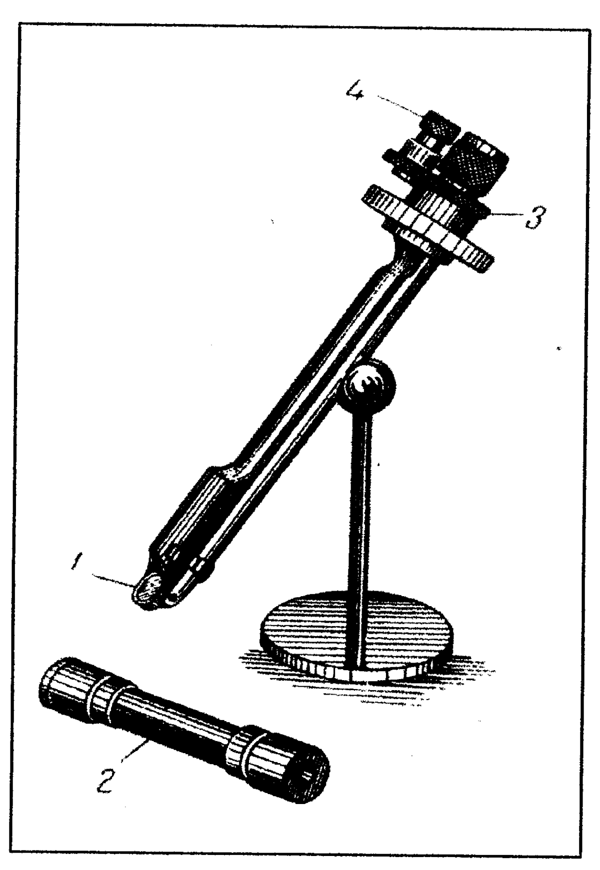


شكل (٣٦٨)
رسم تخطيطى لمعوضات الدوران الضوئى

ففى الوضع (أ) يكون سمك الشريحة اليسارية d_l مساو للشريحة اليمينية d_d وبالتالى فإن الشعاع الضوئى لن يتأثر (اى لايدور يمينا ولا يسارا) حيث ان ماتحرفه الشريحة اليمينية ناحية اليمين تعيده الشريحة اليسارية ناحية اليسار .

واما فى الوضع (ب) او (ج) فإن احدى الشريحتين تنزلق على الاخرى فتجعل السمك الذى يمر الضوء فيه خلال كلا منهما مختلف عن الاخر ، فإذا كان الجزء من

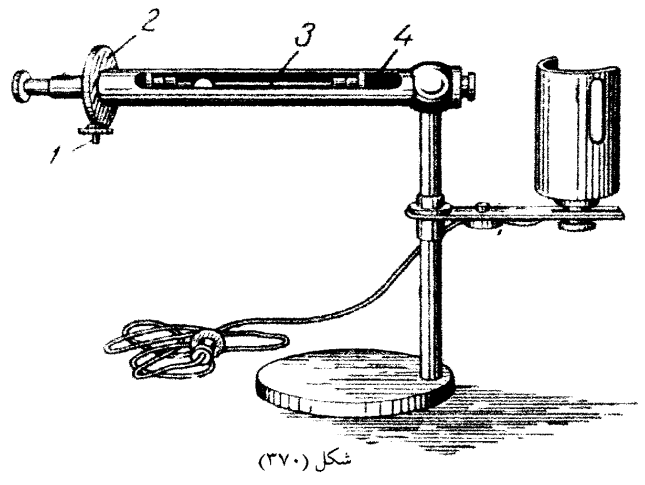
الشريحة اليسارية d_l المشترك فى مسار الضوء اكبر سمكاً من الشـــريحة اليمينيـــة d_a المشاركة معه كما فى الوضع (ب) انحرف الضوء ناحية اليمين ، والعكس بـــالعكس كما فى الوضع (ج) ويوضح شكلى (٣٦٩، ٣٧٠) نوعين مختلفين من اجهزة قياس الاستقطاب لتقدير السكر .



شكل (٣٦٩)

منظر عام لجهاز قياس الاستقطاب لتقدير السكر

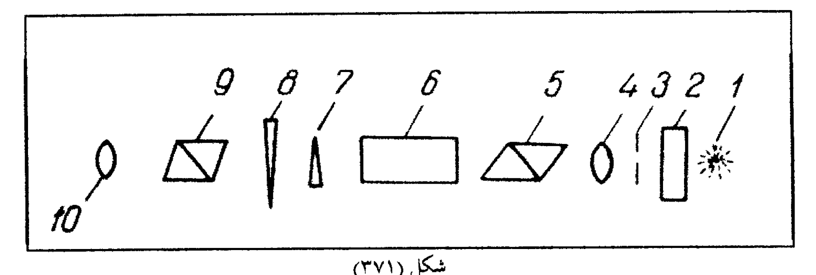
١- مرآة ٢- وعاء العينة ٣- تدريج ٤- عدسة



شكل (٣٧٠)
منظر عام لجهاز قياس تركيز السكر
١- مسمار لولبى ٢- قرص مدرج ٣- وعاء العينة ٤- تجويف لمكان انبوبة العينة

٤٥٩ ـ مقياس الاستقطاب الاسفينى لتقدير السكر
Wedge polarimeter-saccharimeter

و فى هذا النوع من الاجهزة يتم تحويل الضوء من مصباح كهربى ساطع ليمـــر من خلال مرشح ضوئى سائل(عادة ما يتكون من محلول بيكرومات البوتاســيوم) ثم يمر فى حاجب ثم يجمع الشعاع بعدسة ليسقط على منشور النيكول ، يمر الشـــعاع المستقطب بعد ذلك على العينة و يعدل الشعاع بواسطة منشورين اسفينيين يعمـــلان كمعوض او مكافئ ضوئى ومن هنا جاء اسم هذا النوع من الاجهزة و يدار هذيـــن المنشورين بالوضع الذى يعيد الشعاع الى مساره و تحسب مسافة الدوران بتدريج عليه عدسة و يمثل شكل (٣٧١) رسما تخطيطيا لهذه الاجزاء كما يمثل شكل (٣٧٢) منظرا عاما له.



شكل (٣٧١)

رسم تخطيطى لجهاز الاستقطاب الاسفينى لتقدير تركيز السكر

١-مصدر ضوئى ساطع ٢- مرشح ضوئى سائل ٣- حاجب ٤- عدسة ٥- منشور النيكول

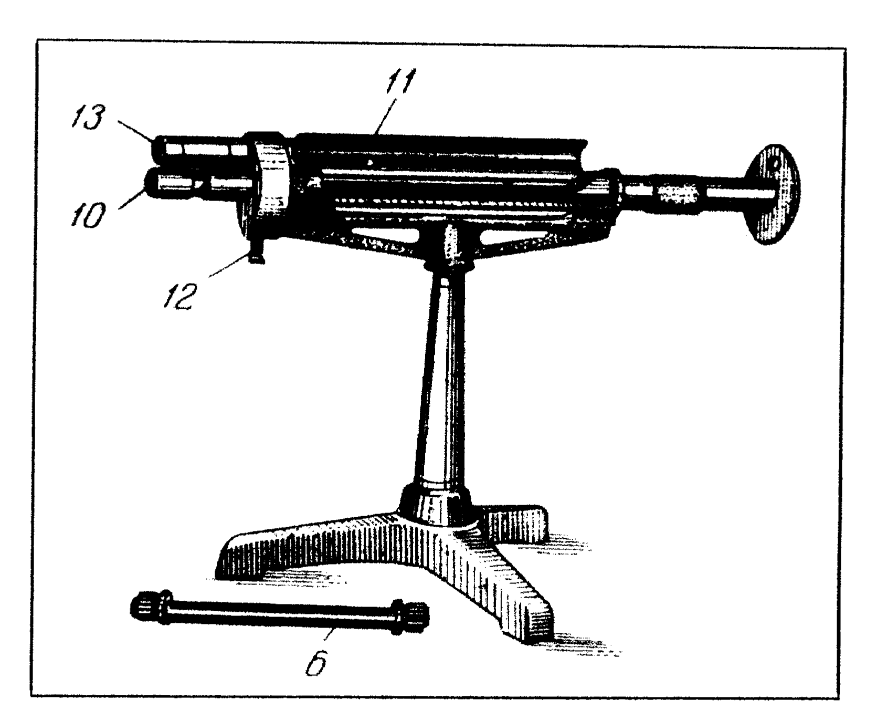
٦- انبوبة العينة ٧- منشور اسفينى ثابت ٨- منشور اسفينى متحرك ٩- محلل ضوئى ١٠- نافذة عينية

٤٦٠ - مقياس الاستقطاب الطيفى
Spectropolarimeter

وهواكثر انواع هذه الاجهزة دقة و حساسية ويستخدم فيه نفس اسلوب القياس فى انواع مقاييس الاستقطاب الاخرى ، ولكن مع التعديلات التالية والمقصود منها زيادة حساسية ودقة القياس .

١- يستبدل المصدر الضوئى العادى أو الصوديومى فى بعض الاجهزة الاخرى باستخدام Collimeter ويستقبل الشعاعين الناتجين على وعاء العينة ثم على المحلل .

٢- لا يتم مقارنة اضاءة نافذة الرؤية بواسطة العين المجردة وإنما باستخدام الخلايا الكهروضوئية العادية أو متعددة الطبقات و يمثل الجهاز الموضح بشكل (٣٧٥) نوعا منها.

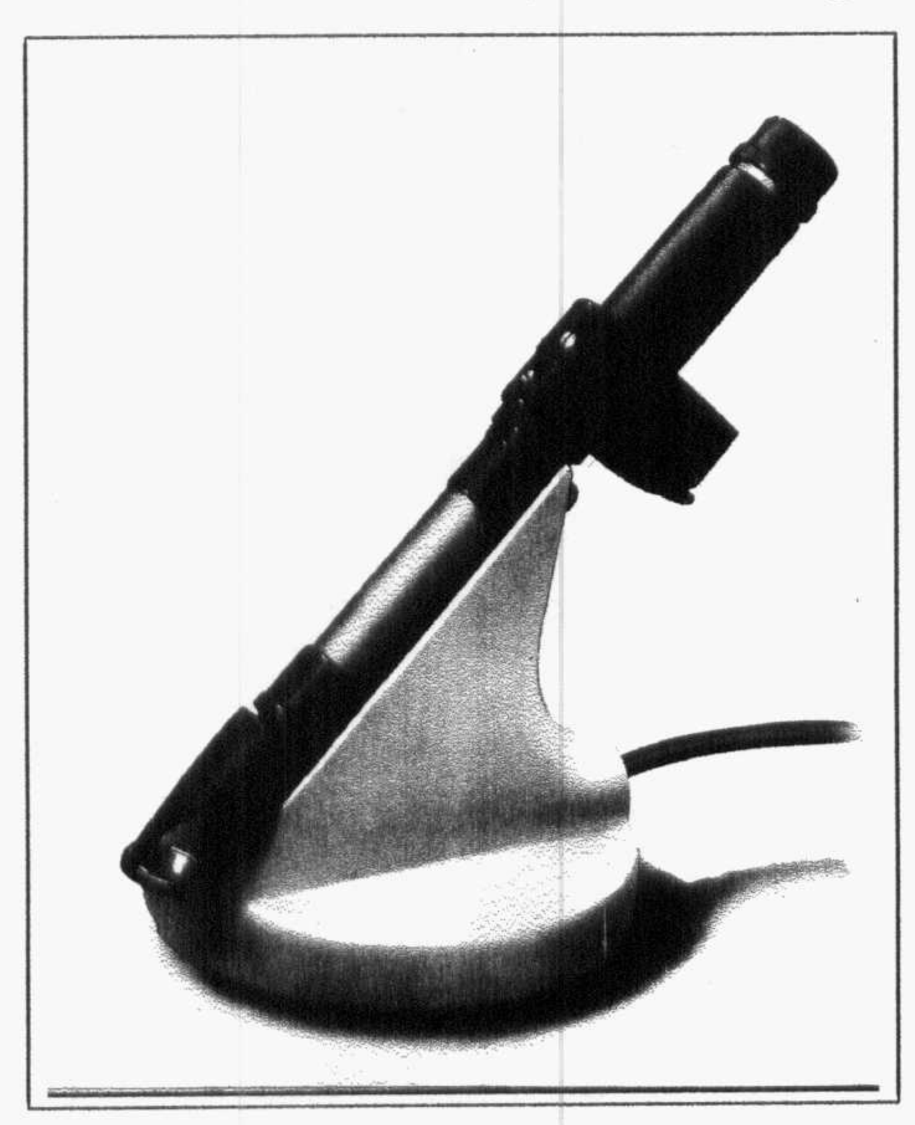


شكل (٣٧٢)
منظرا عاما لجهاز قياس الاستقطاب الاسفيني لتقدير تركيز السكر
١٠- نافذة الرؤية ١١- منيم انبوبة العينة ١٢- مسمار لولبى ١٣- عدسة لتكبير قراءة التدريج

٤٦١ ـ جهاز قياس التركيز المئوى المباشر
percentage polarimeter

و هو جهاز معد لتقدير تركيز السكر و الالبيومين فى البول مباشرة شكل (٣٧٣) كما يقدر السكروز فى محاليلة و ذلك بطريقة مباشرة دون تحضير او اعداد مسبق و يتميز هذا الجهاز بتقدير المحاليل حتى المعكر منها و يتميز ايضا بسهولة

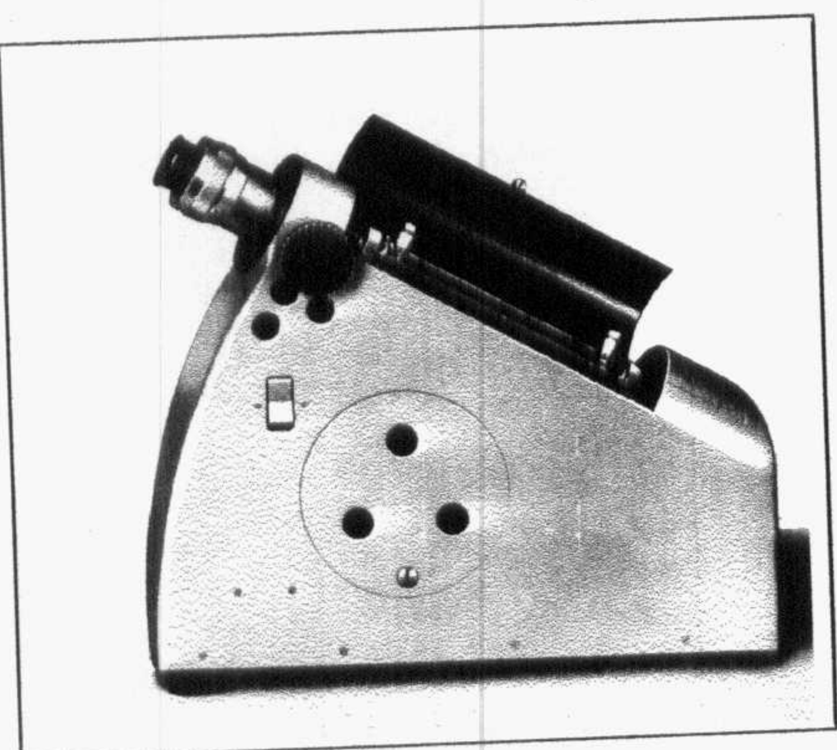
استخدامه فهو يعمل باى ضوء خارجى، و يوجد مع الجهاز جداول يمكن اســتخدام معامل تحويل مدون بها امام السكريات الاخرى وبذلك يستخدم نفس الجهاز لقيــاس تركيز جميع هذه السكريات بإستخدام هذه الجداول .



شكل (٣٧٣)
منظر عام لجهاز قياس الاستقطاب لتقدير التركيز المئوى للسكر
Percentage Polarimeter

٤٦٢ ـ جهاز الاستقطاب الدائرى Circle Polarimeter

يستخدم هذا الجهاز فى تقدير الجلوكوز و السكروز و بعض السكريات الاخرى ويوضح شكل (٣٧٤) منظرا عاما له و يلاحظ ان انبوبة العينة فى هذا النوع من الاجهزة لها فتحتان يمكن توصيلها بالصنبور لتنظيف الانبوبة من العينة بسرعة لاستقبال العينة التالية و يقوم هذا الجهاز باعطاء القراءة مباشرة على تدريج دائرى للزاوية مباشرة تقرأ من النافذة العينية و من هنا جاء اسمه ، و يعمل الجهاز بمصدرين للضوء داخلين احدهما لما قبل زاوية دوران ٢٥ ° والاخر لما بعد هذه الزاوية ويستخدم نفس التدريج لتقدير السكريات المختلفة مع تغيير انبوبة العينة الخاصة بكل سكر و التى تختلف فى اطوالها .

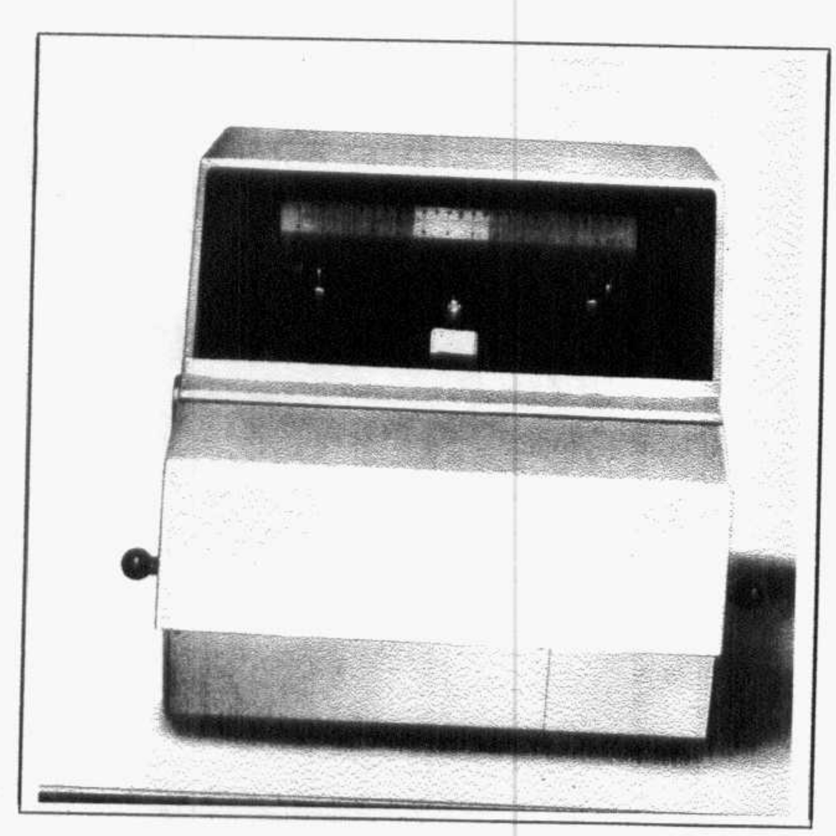


شكل (٣٧٤)

جهاز تقدير الاستقطاب الدائرى

٤٦٣ _ جهاز تقدير السكر بالاستقطاب ذو المعوض
Compensating polarimeter

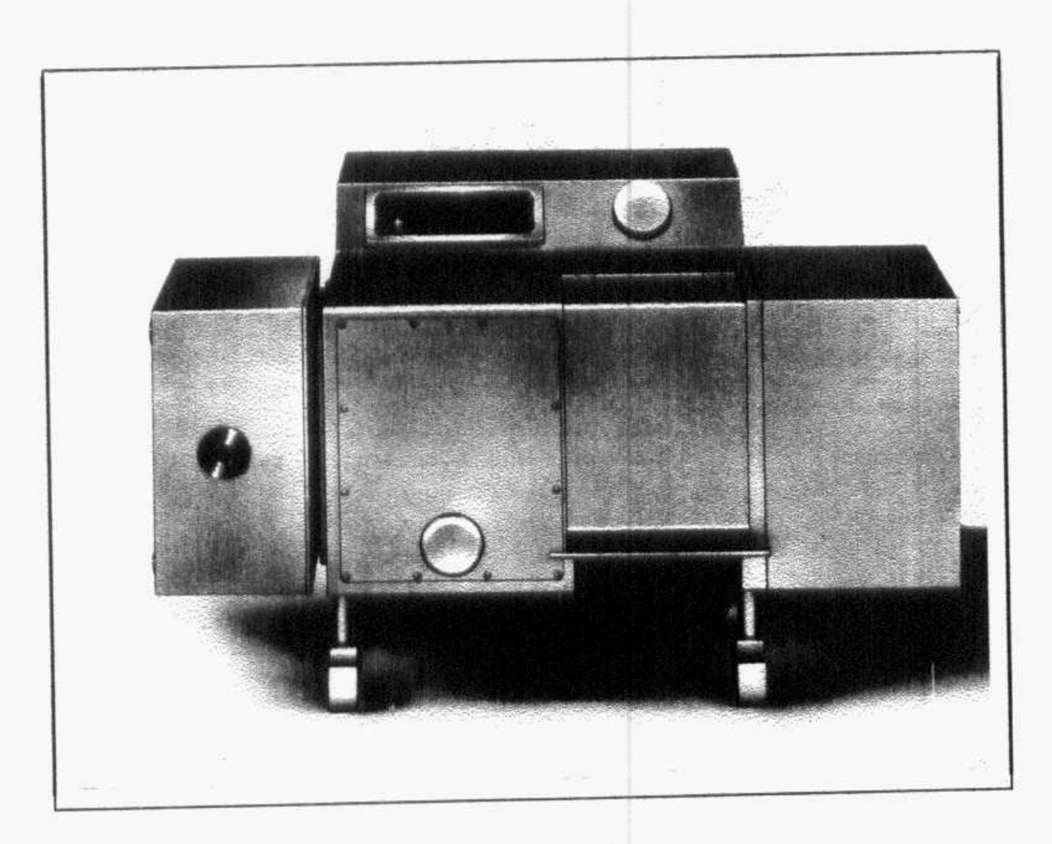
وهو جهاز متقدم يعمل بنظام المعوض او المكافئ الضوئى و يعطى التركيز مباشرة على تدريج طوله ٢٠ سم كما هو واضح من شكل (٣٧٥) و هو يقدر السكروز و الجلوكوز، كما يمكن ايضا بواسطته قياس كافة السكريات ذات النشاط الضوئى و ذلك مع استخدام منحنى قياسى لها و تبلغ حساسية هذا الجهاز ٢,٥ ميكروجرام من الجلوكوز فى ١٠٠ مل من المحلول ، كما يمكن بواسطته استخدام عينة لا تزيد عن ٠,٧ مل .



شكل (٣٧٥) منظر عام لجهاز قياس استقطاب كهروضوئى

٤٦٤ ـ جهاز الاستقطاب الرقمى Digital Polarimeter

و هوجهاز متقدم عالى الدقة و يعرض النتيجة على شاشة رقمية كما فى شكل (٣٧٦) و هو من النوع الكهروضوئى و يعمل اتوماتيكيا فى ضبط الزوايا و تحريك محلل الضوء ، و يعمل الجهاز مع انابيب عينات مختلفة الطول عددها ثلاثة احداهما بطول ٩٨,١٥مم لقياس السكروز و اخرى بطول ٣٢,١٣ مم لقياس الجلوكوز والثالثة متغيرة تعطى اطوال من ٥٠ الى ١٠٠ مم للقياسات المختلفة .



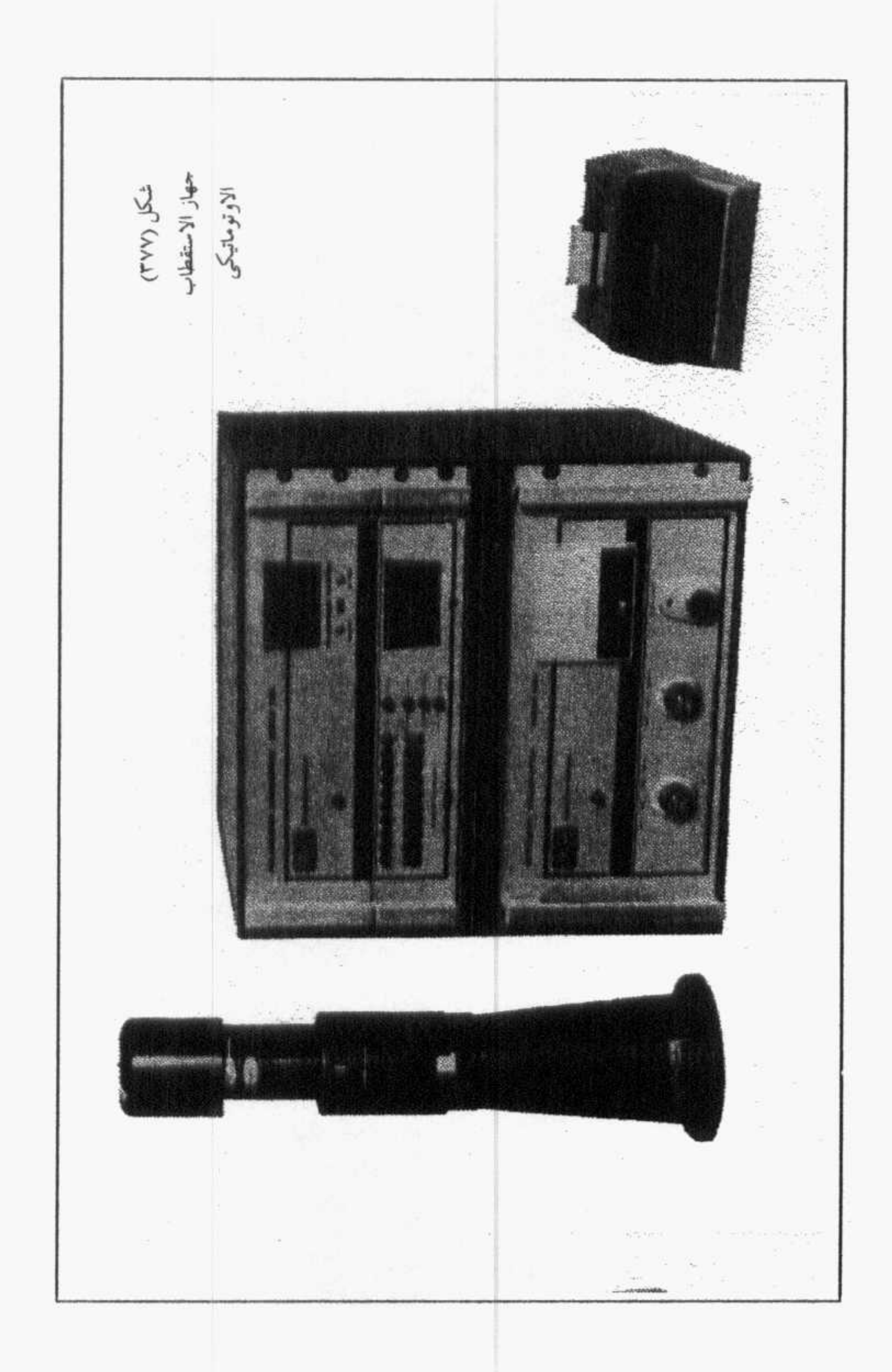
شكل (٣٧٦)
جهاز رقمى متقدم لقياس الاستقطاب

٤٦٥ _ جهاز الاستقطاب الاوتوماتيكى Automatic Polarimeter

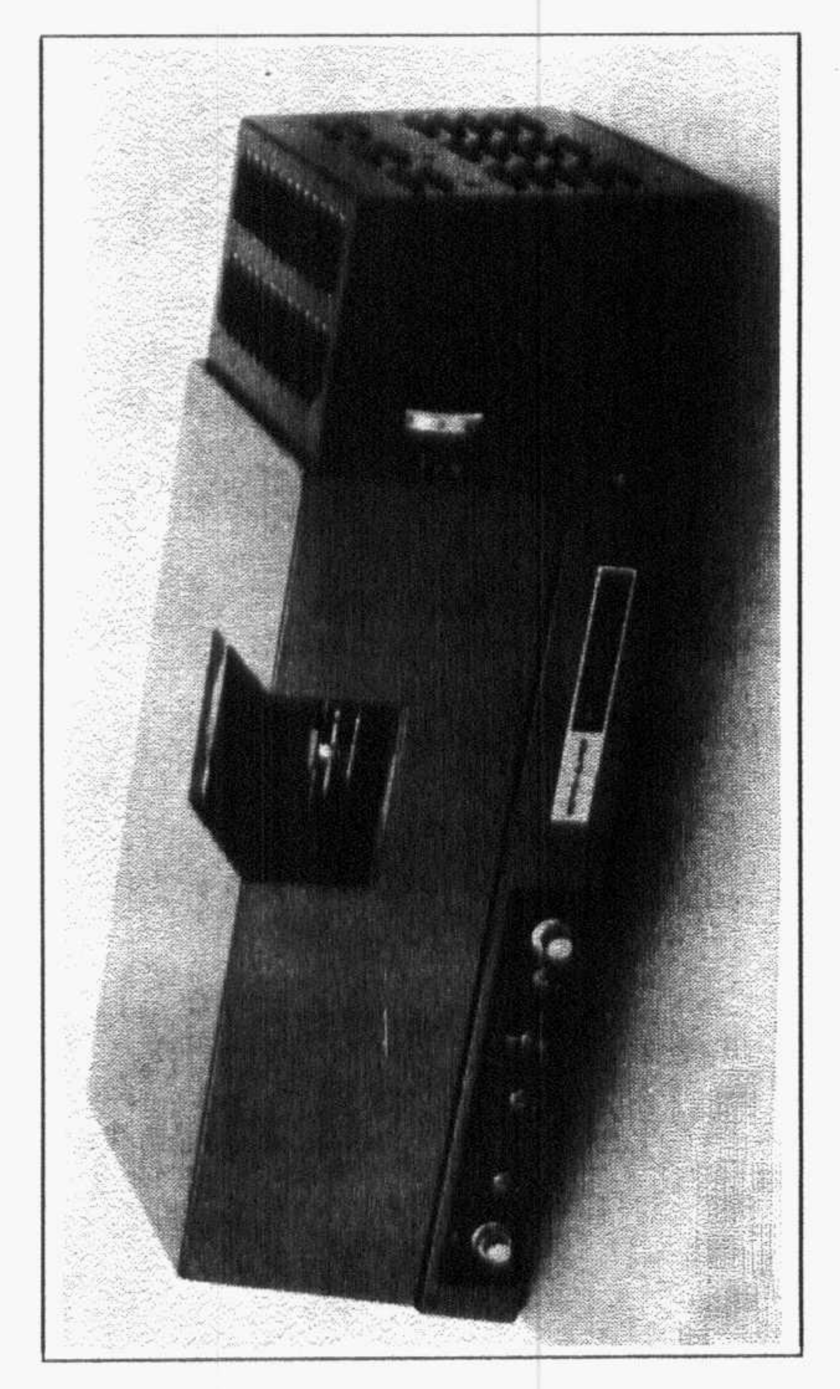
وهو جهاز عالى الدقة و يمكنه قياس زوايا الدوران بدقة تصل الى جزءين من عشرة الاف جزء من الدرجة وبحساسية تصل الى جزء من عشرة الاف جزء من الدرجة و يوضح شكل (٣٧٧) منظرا عاما لهذا الجهاز و يمكن لهذا الجهاز تسجيل النتائج على الورق البيانى او عرضها على شاشة رقمية او يطبعها على طابعة اتوماتيكية كتقرير .

و يوضح شكل (٣٧٨) نوعا آخر من الاجهزة الاوتوماتيكية لقياس الاستقطاب ، وهو نوع يمكن من القياس العام لكافة المواد عند الاطوال الموجية المختلفة كما انه يعمل مع موحدات ضوء متقدمة بدلا من المرشحات الضوئية اذ انه يعطى ٢١ طولا موجيا مختلفا يمكن القياس عندها تقع بين ٢٥٣,٦٥ الى ٥٨٩,٥٩ نانومتر ، كما انه يحتوى على جاكت للمياه (حمام مائى) حول انبوبة العينة حتى يمكن به ضبط درجة الحرارة المطلوبة للقياس بغض النظر عن درجة حرارة العينة .





شكل (٣٧٧)
جهاز الاستقطاب
الاوتوماتيكي



شكل (٣٧٨) جهاز آخر متقدم اتوماتيكي لقياس دوران الضوء في المواد النشطة ضوئيا

الفصل الثانى

طرق التحليل الكهربية

- **الموضوع الاول** : مقدمة
- **الموضوع الثانى** : قياس الترسيب الكهربى
- **الموضوع الثالث** : قياس درجة التوصيل الكهربى
- **الموضوع الرابع** : قياس الجهد الكهربى
- **الموضوع الخامس**: قياس التيار المستقطب

الموضوع الاول

مقدمة

٤٦٦ – تمهيد

تعتمد هذه الأساليب على التأثير الكيميائى للتيار الكهربى أو العكس ، وهى تنقسم اساسا الى نوعين من الاساليب :

النوع الأول :

يعتمد فى القياس النهائى للمواد المراد تقديرها على الوزن ويسمى هذا الاسلوب بالتحليل الكهربى الوزنى (Electro-gravimetric analysis) ويشتمل هذا النوع على أسلوب واحد للتحليل يسمى التحليل بالتفكك الكهربى أو الترسيب الكهربى.

النوع الثانى:

ويعتمد فى القياس النهائى على قياس الحجم وتسمى اساليب القياس من هذا النوع بالاساليب الحجمية بلتحليل الكهربى (Electro-volumetric analysis) .

وهذا يضم بدوره ثلاث طرق رئيسية هى :

(١) طريقة التحليل التوصيلى Conductometric analysis

(٢) طريقة التحليل الجهدية Potentiometric analysis

(٣) طريقة التحليل الاستقطابية Polarogaphic analysis

٤٦٧- المعايرة بالطرق الكهربية

وتستخدم طرق التحليل الكهربى الحجمى عموما لمعرفة تركيز المحاليل وكذلك للكشف الوصفى لانواع الايونات فى المحلول وذلك اما بطريقة مباشرة واما عن طريق استخدامها عند معايرة المحاليل مع بعضها للكشف عن نقط التعادل او نقطة انتهاء التفاعل ونلجـــأ الى احـــد هذه الطرق لمعرفة نقطة انتهاء التفاعل او نقطة التكافؤ فى كثير من الظروف التى يصعب فيها استخدام الادله وذلك فى الأحوال التالية :-

١- معايرة المحاليل الملونة التى يصعب معها مراقبة لون الدليل مع لون المادة المتفاعلة

٢- المعايرة التى لايوجد دليل يتناسب معها من حيث طبيعة التفاعل

٣- المعايرة باستخدام هذه الطرق يمكن من معرفة المعلومات الخاصة بالعوامل المشوشة او التفاعلات الجانبية ان حدثت

٤- المعايرة بهذه الطرق اوفر بكثير من استخدام الأدلة حيث علمنا من دراستنا السابقة ان لكل دليل مدى معين للعمل ومهما كان هذا المدى قليلا فإنه يسبب اخطاء عند رصد نقطة التكافؤ بواسطته

٥- يمكن بهذه الطرق معرفة المعايرة التى يتم فيها التفاعل على مـــوجتين او اكثـــر او معايرة ايون مع اكثر من ايون مثل معايرة ايون الفضة مـــع كـــل مـــن اليوديـــد والكلوريد فى تفاعل واحد

الموضوع الثانى

التحليل بقياس الترسيب الكهربى

٤٦٨ – مقدمة

ويعتمد هذا الاسلوب على تأثير تيار كهربى فى محلول العينة المراد تقدير أحد مكوناهما المعدنية حيث تتحرر المادة (أو العنصر) المراد تقديره فى حالة نقية وتترسب على أحد القطبين المغمورين فى المحلول .

وقد يتم بذلك تقدير الفلزات منفردة نقية مثل النحاس والرصاص وغيرها وقد يتم تقديرها على صورة أكاسيد مثل أكسيد الرصاص أو على صورة أملاح مثل كلوريد الفضة ، فعند مرور التيار الكهربى فى المحلول المحتوى على المادة المراد تقديرها تتجه الأيونات الموجبة (الكاتيونات) ناحية القطب السالب (الكاثود) حيث تأخذ منه الإلكترونات وتختزل الى فلزات وتتحول بذلك أيونات الأيدروجين الموجودة فى المحلول الى أيدروجين حر ، وتتجه الأيونات السالبة (الأنيونات)الى القطب الموجب (الأنود) وتتخلى عن الكتروناهما وتتأكسد على شكل غاز وتتجمع الأيونات الموجبة للهيدروجين حول الأنود . وبعد انتهاء التحليل توزن المادة المكونة على القطب .

٤٦٩ – التعرف على بعض المصطلحات المستخدمة فى هذا التحليل

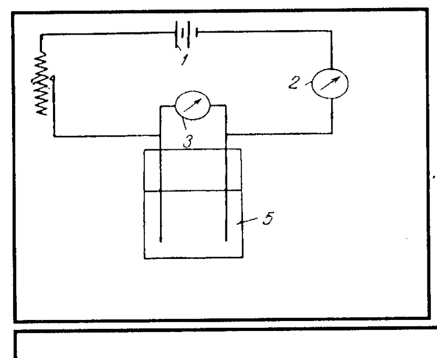
١ –الخلايا الاليكتروليتية electrolytic cells وفيها تتحول الطاقة الكهربية الى طاقة كيميائية وتستخدم فى التحليل الكهربى ومعها مصدر خارجى للتيار الكهربى شكل (٣٧٩)

٢- **الخلايا الفولتية voltaic cells** وفيها تتحول الطاقة الكيميائية الى طاقة كهربية وتستخدم هذه الخلايا فى امداد الاجهزة الكهربية للقياس بالطاقة الكهربية شكل (٣٨٠)

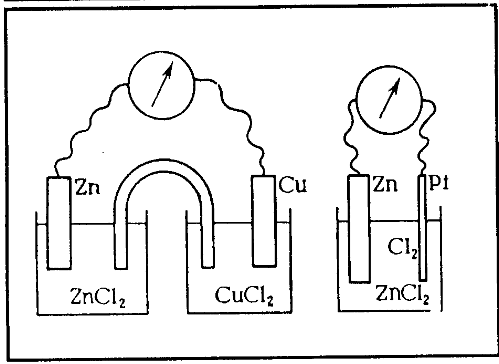
٣- **المهبط Cathode** وهو القطب الذى تحدث عنده عملية الاختزال وهو القطب السالب للخلية الاليكتروليتية او هو القطب الموجب فى الخلية الفولتية ويمثل شكل (٣٨١، ٣٨٢، ٣٨٣) انواع مختلفة من الأقطاب السالبة المستخدمة فى التحليل الكهربى

٤- **المصعد Anode** وهو القطب التى تحدث عنده عملية الاكسدة ويعتبر القطب الموجب فى الخلايا الالكتروليتية والسالب فى الخلايا الفولتية

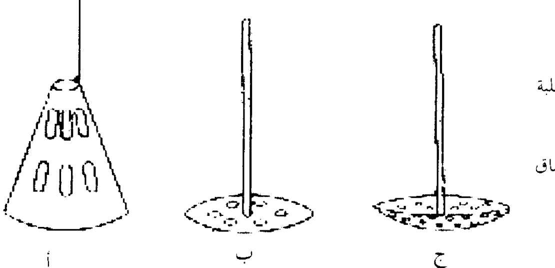
٥- **الاستقطاب** polarity يستقطب القطب عندما يختلف جهده عن جهد الاتزان العكس ويمنع هذا الاستقطاب باضافة مركب كيميائى الى محلول الخلية يؤدى الى انخفاض الاستقطاب



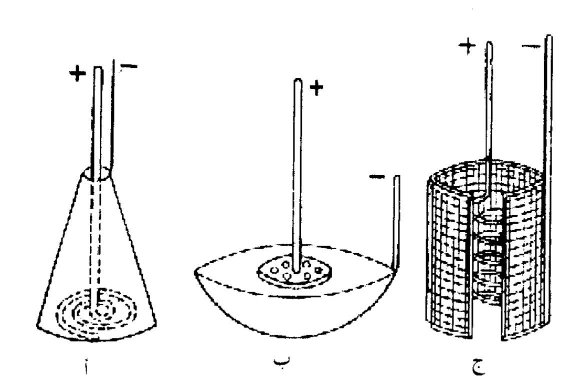
شكل ٣٧٩
الخلية الالكتروليتية
١- بطارية ٢- اميتر
٣- فولتميتر ٤- مقاومة متغيرة
٥- وعاء الخلية



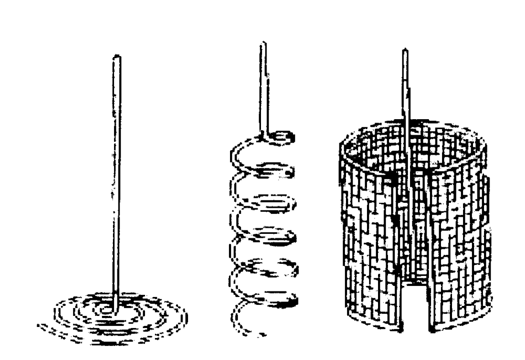
شكل ٣٨٠
الخلايا الفولتية



شكل(٣٨١)
أ نواع من الالكترودات الصلبة
أ- يستخدم مع المقلب
ب- ج- يستخدمان مع اطباق
البلاتين



شكل (٣٨٢)
انواع من الالكترودات التى تستخدم
مع التحليل الكهربى بالكاثود الزئبقى
أ- كاثود مخروطى وانود لولبى
ب- كاثود كأسى وانود قرصى
ج- كاثود شبكى وأنود لولبى



شكل(٣٨٣)
انواع من الكترودات

٦- **كثافة التيار الكهربى Current density** وهو شدة التيار المار بوحدة المساحة لسطح القطب

٧- **كفاءة التيار Current efficiency** هى النسبة بين كمية المادة المترسبة على القطب فعليا والكمية النظرية المحسوبة من قوانين فراداى

٨- **جهد الانحلال Decomposition potential** هو اقل جهد خارجى يسبب انحلال الاليكتروليت

٤٧٠- الدائرة العامة و الاجزاء الرئيسية لاجهزة القياس بالترسيب الكهربى

ويمثل شكل (٣٨٤) جهاز التفكك ويتكون أساسا من:

(١) مصدر تيار مستمر (قد يكون مركم أو مقوم أو بطارية)

(٢) اميتر لقياس شدة التيار المناسبة التى تلزم للتحليل

(٣) فولتامتر

(٤) القطب السالب (الكاثود) وهو جزء يمكن فصلة وتركيبة ويتم علية ترسيب الفلز أو أحد مركباته ثم يعاد وزنه وتمثل اشكال (٣٨٠، ٣٨١ ، ٣٨٢) أنواعا مختلفة من الأقطاب المستخدمة لهذا الغرض .

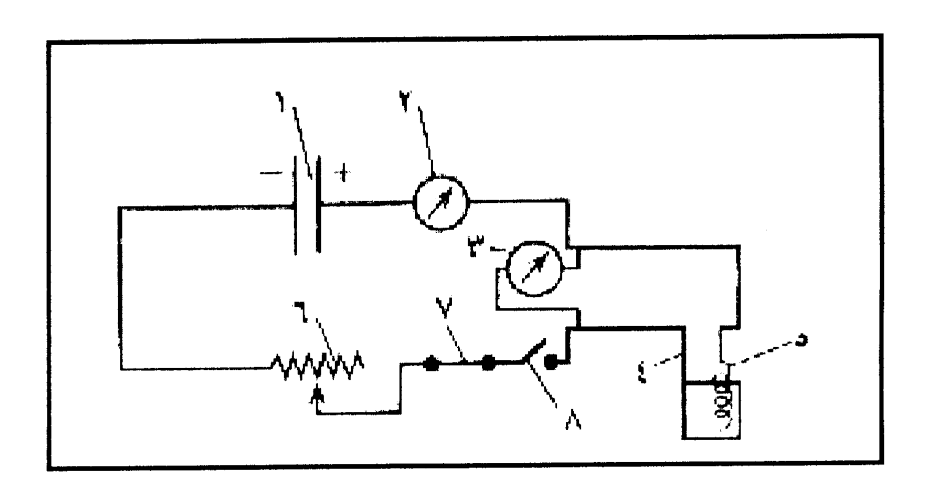
(٥) القطب الموجب (الأنود) : وقد يكون قطب منفصل أو جسم الوعاء ذاته

(٦) مقاومة متغيرة للتحكم فى شدة تيار الدائرة لضبط الاميتر

٤٧١- طرق التحليل بالترسيب الكهربى

وهناك نوعين من طرق التحليل بالترسيب الكهربى :

النوع الاول: ويشمل الطرق الاكثر انتشارا و التى تسمى اصلاً بالطرق الكهربية الوزنية وفيها يتم تحرر المواد على الالكترودات نتيجة لتيار كهربى ثابت مستمر يأتى من مصدر خارجى (كالمركم والمقوم وما شابه ذلك).



شكل(٣٨٤) رسم تخطيطى لجهاز التحليل الكهربى

١ - مصدر التيار المستمر ٢- اميتر ٣- فولتاميتر

٤- كاثود ٥- انود ٦- مقاومة متغيرة

٧- واقى ٨- مفتاح

النوع الثانى : وفيها ينشأ التيار الثابت عند غمس ما يسمى بالمزدوجة الجلفانية فى المحلول المدروس و على ذلك لا تحتاج العملية الى مصدر خارجى للتيار و تسمى هذه الطريقة بطريقة التحليل الكهربى الداخلى Internal electolysis

و يشمل النوع الاول ثلاث طرق هى:

أ- الترسيب الكهربى باستعمال التيار الثابت (الطريقة العادية)

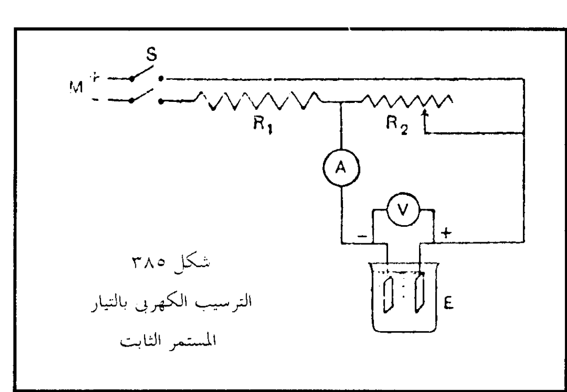
ب- الترسيب الكهربى بالتحكم او ضبط جهد المهبط

ج- الترسيب الكهربى باستعمال المهبط الزئبقى

٤٧٢ الترسيب الكهربى باستعمال التيار الثابت

ويكاد يقتصر استعمال هذه الطريقة على فصل الفلزات التى تقع تحت الايدروجين فى سلسلة القوة الدافعة الكهربية من الفلزات التى تقع فوق الايدروجين ومن امثلة ذلك فصل النحاس من النيكل والخارصين فى محلول محمض بحامض الكبريتيك فإذا مرر تيار ثابت فى محلول يحتوى على ايونات النحاس والكادميوم و الخارصين ، يترسب النحاس اولا على المهبط . واثناء ترسيب النحاس ينخفض جهد اختزال النحاس ، وعندما يساوى جهد المهبط جهد ايون الايدروجين يتصاعد غاز الايدروجين على المهبط ويحتفظ المهبط بجهد ثابت اثناء تصاعد الايدروجين حتى يتحلل ماء المحلول كلية . لذلك لايحصل المهبط على القيمة السالبة اللازمة لترسيب ايونى الكادميوم والخارصين .

ومن نظرية الانحلال الكهربى يتضح انه يمكن فصل فلزين عن بعضهما كميا اذا اختلف جهدا ترسيبهما الابتدائى بمقدار ٠,٢٥ فولت ، اما من الناحية العلمية فيجب ان يكون الفرق فى الجهد مساويا ٠,٤ فولت على الاقل . و على ذلك يمكن فصل بعض العناصر بالانحلال الكهربى بسهولة تامة مثل فصل النحاس من الخارصين و النيكل او فصل الكوبلت او الرصاص والفضة من النحاس .

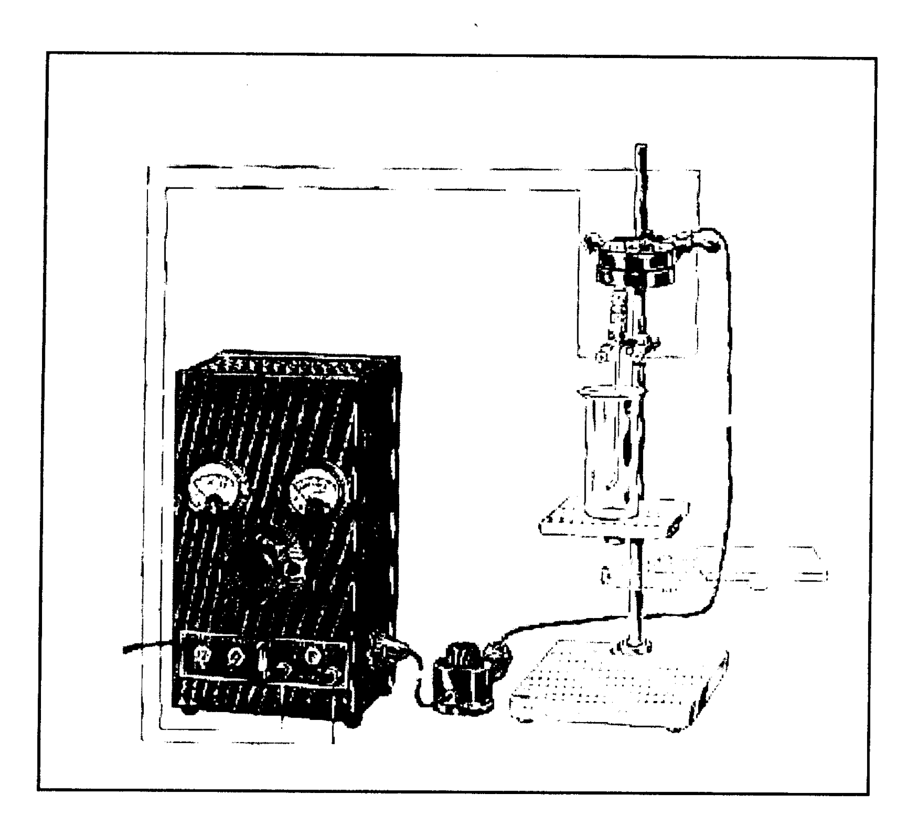


شكل ٣٨٥

الترسيب الكهربى بالتيار المستمر الثابت

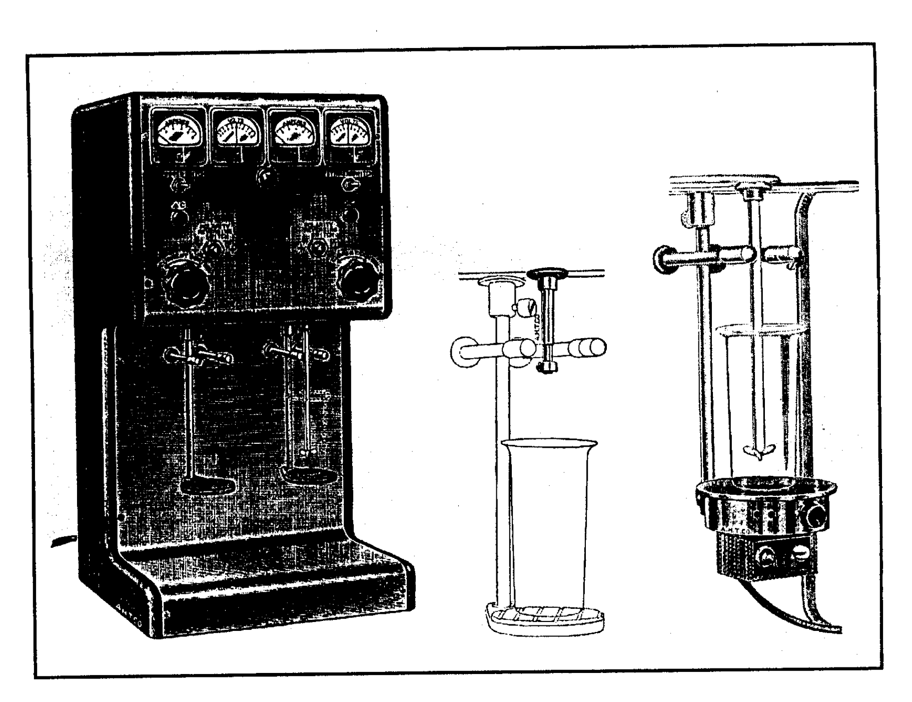
ويبين شكل (٣٨٥) دائرة بسيطة تستعمل لتقدير

العناصر بامرار تيار ثابت اثناء عملية التحليل الكهربي و يتكون من مصدر للتيـــار الكهـــربي المستمر (M) ذات قوة دافعة ٦ او ١٢ فولت ، مقاومة ثابتة (R_1) ، مقاومة متغيرة صغيرة (R_2) ، اميتر (A) لقياس تيار شدته ١٠ امبير، فولتميتر (V) لقياس جهد يتـــراوح بـــين ١٠-١٥ فولت ، وعاء التحليل (E) ، مفتاح كهربي (S).و يوضح شكل (٣٨٦) الجهـــاز كاملا و شكل (٣٨٧) جهازا مزودا بمحرك لتحريك المحلول اثناء التحليل



شكل (٣٨٦)

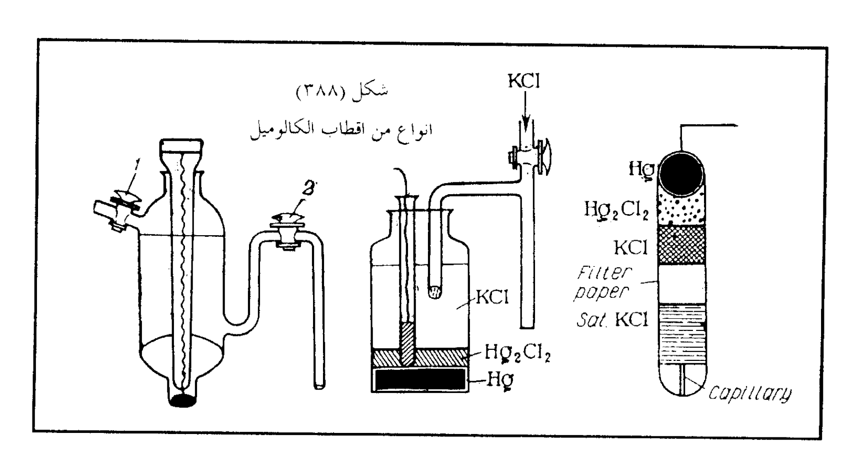
الجهاز الكامل للترسيب الكهربي بالترسيب بالتيار المستمر الثابت



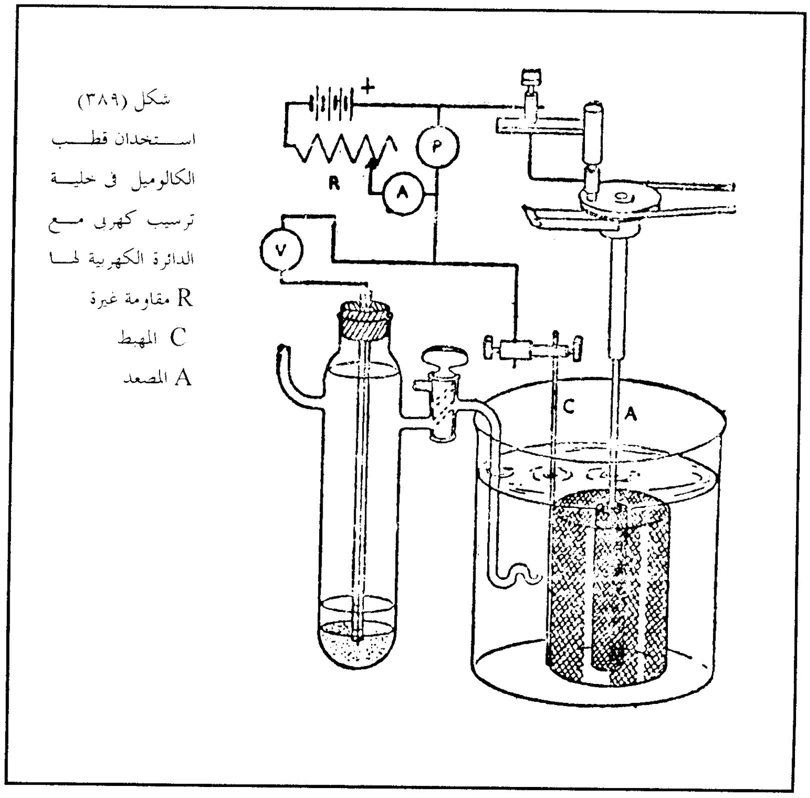
شكل (٣٨٧)
احد اجهزة الترسيب الكهربى مع التحريك

٤٧٣- التحليل الكهربى بالتحكم

ويتم فيه التحليل بالتحكم او بمعنى اخر بضبط المهبط حيث يُدخل الى الدائرة قطب قياسى اضافى مثل قطب الكالوميل Calomel electrode (من كلوريد الزئبقوز المشبع) فى المحلول شكل (٣٨٨) ويمثل شكل (٣٨٩) استخدام قطب الكالوميل فى الدائرة الكهربية للتحليل بالتحكم ويمكن التحكم فى جهد المهبط وضبط قيمته بتقليل الجهد المستخدم بين المهبط والمصعد بزيادة المقاومة R بما يمكن من التحكم فى جهد المهبط اتوماتيكيا وتستخدم هذه الطريقة عندما يراد فصل فلزين الفرق بين الجهد القياسى لهما صغيرا لانه يصعب فى هذه



شكل (٣٨٨)
انواع من اقطاب الكالوميل



شكل (٣٨٩)
استخدان قطب الكالوميل فى خلية ترسيب كهربى مع الدائرة الكهربية لها
R مقاومة غيرة
C المهبط
A المصعد

الحالة فصلها بواسطة الانحلال الكهربى العادى الذى يتطلب ان يكون الفرق فى الجهد بـــين الفلزين المراد فصلهما لا يقل عن ٠,٤ فولت .

وللحصول على انحلال كهربى سريع يجب ان يكون جهد المهبط المستخدم اكبر مـــن جهد الترسيب بمقدار ٠,١٥ — ٠,٢ فولت

٤٧٤ - التحليل الكهربى بمهبط الزئبق

وفيه يستغل ارتفاع الجهد الزائد للأيدروجين على مهبط الزئبق فى عمليات الانحـــلال الكهربى حيث يمكن ترسيب عدة عناصر مثل الحديد والنيكل والكروم والخارصين من محاليل حمضية متوسطة بدون ان يصحبها تصاعد الايدروجين ويمثل شكل (٣٩٠) الدائرة الكهربية مع مهبط الزئبق ويبين شكل (٣٩١) اشكال مختلفة من مهابط الزئبق

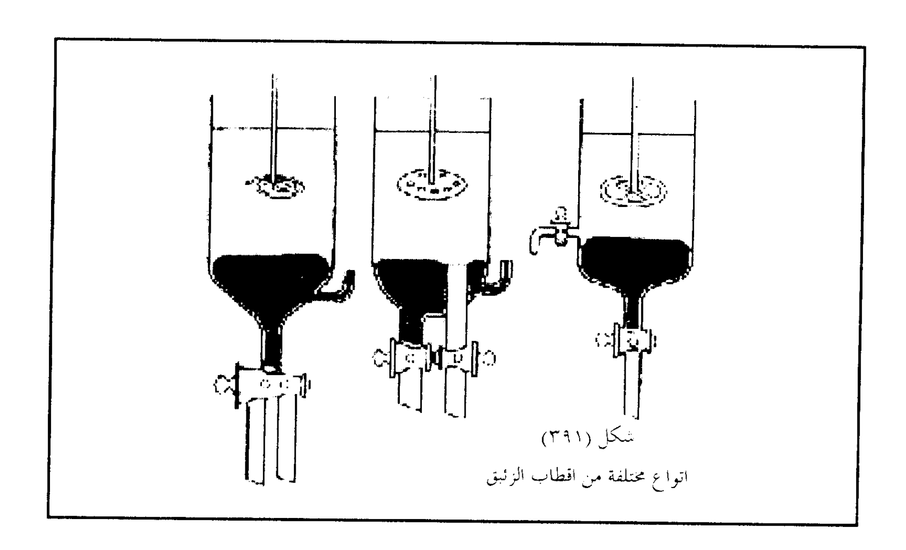
وتستخدم هذه الطريقة فى ترسيب وفصل الفلـــزات القلوية والقلويات الارضـــية ونظرا لان هـــذه الفلـــزات ترسب فى محاليل حمضية فان ترسيبها مبدئيا على قطـــب الزئبق يجعلها تكـــون معـــه ملغما يقى الفلز من التفاعل مع الحمض .

١ - بطارية قوية
٢ - اميتر
٣ - فولتاميتر
٤ - مقاومة متغيرة
٥ - الخلية الترسيبية

شكل (٣٩٠)
قطب الزئبق فى خلية الترسيب الكهربى و دائرتها

ويتميز مهبط الزئبق فى انه عندما يتكون ملغم عنـــد ترسيب الفلز نتغلب على صعوبة الحصول على رواسب ملتصقة عليه كما ان تكـــوين هـــذا

الملغم بحفظ الفلز من التاكسد الا انه يعاب عليها كونها طريقة غير دقيقة حيث تفقد قطرات صغيرة جدا من الزئبق اثناء غسل الملغم وتجفيفه وكذلك فقدان الزئبق لتبخره ويعاب عليها ايضا صعوبة تجفف ووزن الزئبق .

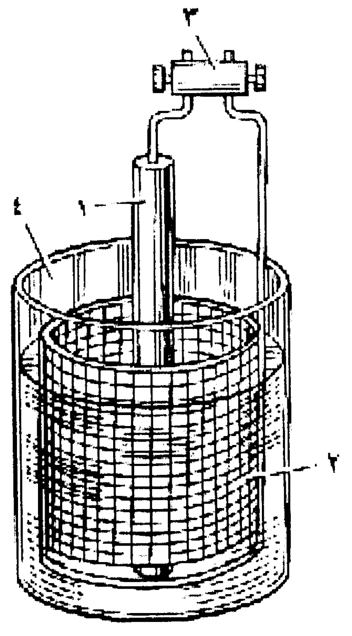


شكل (٣٩١)
انواع مختلفة من اقطاب الزئبق

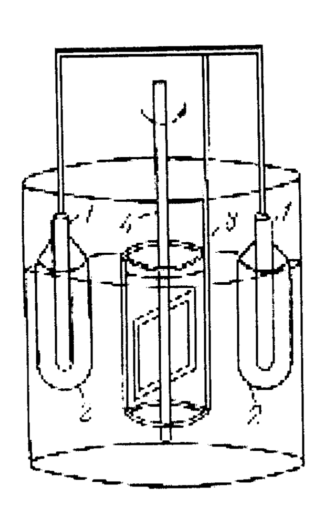
٤٧٥- التحليل الكهربى الداخلى Internal electrolysis

تقوم طريقة التحليل الكهربائى الداخلى على استخدام تيار كهربائى ينشأ عندما يغمس فى المحلول المدروس الكترودان (شكل ٣٩٢) يؤلفان خلية جلفانية كالزنك والبلاتين مثلا .

تتألف الخلية الجلفانية (شكل ٣٩٣) من الكترودين مرتبطين بسلك معدنى ويختلفان فى قيمة الجهد الالكترودى القياسى لكل منهما . فكلما ازداد الفرق بين الجهدين الالكترودين للفلزين المكونين للخلية الجلفانية اذدادت القوة الدافعة الكهربائية للخلية المعنية ، يصنع الكاثود المستخدم فى طريقة التحليل الكهرائى من فلز خامل (لا يتفاعل مع المحلول المدروس) ذى جهد موجب كهربائيا .



شكل (٣٩٢) خلية التحليل الداخلى
١- مصعد ٢- مهبط ٣- ماسك ٤- كأس



شكل(٣٩٣)
تركيب خلية التحليل الداخلى
١- المصعد ٢- وعاء للتجميع
٣- المهبط من البلاتين ٤- مقلب للتحريك

وغالبا ما يستخدم البلاتين لهذا الغرض . اما الأنود فيصنع من فلزات يكون جهدها فى محلول المادة المدروسة اقل (اكثر سلبية) من جهد الفلز المراد تقديره . فمثلا ، تستخدم عند تقدير النحاس المزدوجة رصاص - زنك نظرا لان النحاس يقع جهده بين الرصاص و الزنك .

ولقد اقترح تعبير التحليل الكهربائى الداخلى ليطلق على عمليات الترسيب الكهربائى التى لا تحدث من جراء تيار كهربائى خارجى ، وانما تحدث على حساب القوة الدافعة الكهربائية التى تنشأ (داخل) الجملة نفسها .

فعندما تغمس فى محلول ملح الفلز المدروس صفيحتان (الكترودان) احدهما من البلاتين

والاخرى من فلز ما ذى كهربائية سلبية اكبر منها عند الفلز المدروس ، وتوصل هاتان الصفيحتان خارج المحلول بسلك معدنى ناقل ، فإننا نلاحظ مرور تيار كهربائى فى هذه السلسلة . عندئذ تتفرغ ايونات الفلز الموجودة فى المحلول من شحنتها على الكاثود (البلاتين) مكونة راسبا من هذا الفلز . وتبدأ العملية بتحرر الفلز الذى يتمتع بين الفلزات الموجودة فى المحلول باكبر كهربائية موجبة.

وفى حال وجود كاتيونات لعدة فلزات فى المحلول فإننا نستطيع ، باختيار أنودات مناسبة (من الالومنيوم او الزنك او الكادميوم او الحديد او الرصاص ان نفصل تباعا كل فلز على حدة . تطبق طريقة التحليل الكهربائى الداخلى بصورة رئيسية فى تحليل الفلزات حيث يستعان بها غالبا من اجل تقدير الكميات الضئيلة من الشوائب الغربية الموجودة فى هذه الفلزات

٤٧٦- تحريك المحلول

ويجب ان نلاحظ فى الترسيب الكهربى ان تجرى عمليات الترسيب بإمرار تيار ضعيف فى المحلول لمدة طويلة اذ انه لو استخدم تيارا اقوى من الملائم فان الرواسب المتكونة تكون اسفنجية وغير ملتصقة جيدا بالاقطاب ويرجع ذلك الى ان غاز الايدروجين يمكن ان يبدا فى التكون قبل ان يصبح ترسيب الفلز تاما ، ولذلك يجب تحريك الالكتروليات او تسخنها او الاثنين معا بحيث تظل الايونات على اتصال مستمر بالمهبط دون انتظار انتقالها اليه نتيجة للجذب الكهربى وبالتالى تقليل الوقت اللازم للترسيب ولذلك تستخدم الاقطاب عادة من النوع الشبكى حتى يسهل معه تقلب المحلول اثناء الترسيب .

٤٧٧- الالكترودات :

تستخدم عادة الالكترودات من البلاتين فى القياسات الوزنية الكهربائية . وفى اغلب الحالات تصنع الالكترودات على شكل اسطوانات شبكية توضع داخل بعضها البعض .

واحيانا يستعمل كاثود شبكى وأنود لولبى الشكل كمـــا تســتعمل انــواع اخــرى مــن الالكترودات ايضاً (اشكال ٣٨١ ، ٣٨٢، ٣٨٣)

ولما كانت الالكترودات البلاتينية غالية الثمن ، لذا يستعاض عنها احيانا بالالكترودات من التنجستين او الفضة او النيكل او الجرافيت . كما تستخدم كــاثودات مــن الفــولاذ السبائكى وانودات من الرصاص او الحديد او النيكل .

الموضوع الثالث

التحليل بقياس درجة التوصيل الكهربى

٤٧٨ – مقدمة

يعتمد هذا الأسلوب على تأثير التفاعلات الكيماوية فى المحاليل على خاصية التوصـــيل الكهربى لهذه المحاليل ، فإذا احتوى محلول ما على مواد ذائبة فيه فانه يكون موصـــلا للتيـــار الكهربى وتتوقف هذه التوصيلية على ثلاث عوامل رئيسية هى :

(١) درجة الحرارة للمحلول :وهذه يمكن ضبطها وتثبيتها

(٢) طبيعة الإلكترونات (أى المواد الكيماوية الذائبة فى محلول) وهذه يمكن تثبيتـــها حيث تقاس التوصيلية منسوبة الى محلول قياسى من عنصر نقى أو أحد مركباته

(٣) تركيز المادة المذابة : وهى المراد تقديرها وتقوم طريقة التقدير بهذا الأسلوب على المقارنة بين عدة محاليل قياسية معلومة التركيز من المادة المراد تقديرها وعمل منحنى قياسى ، وبذلك يمكن قياس التوصيل الكهربى لأى عينة مجهولة التركيز.

ويمكن تحديد نقطة التكافؤ لعدد كبير من المعايرات بقياس توصيلية المحلول المعاير بعلاقته بحجم المحلول القياسى المضاف.

وتستخدم طرق المعايرة التوصيلية عندما لا تصلح الطرق اللونية للادلة فى اعطاء نتائج صحيحة كما فى حالة المحاليل الملونة او المنخفضة جدا او المركزة .

٤٧٩- العلاقة بين التوصيلية وتركيز المحلول

ولتوضيح علاقة التوصيلية بتركيز المحاليل نعرض مثالا كما يلى :

اذا استخدم قطبين مغمورين فى محلول بينهما فرق فى الجهد وكان هذا المحلول يحتوى على ايونات لكلوريد الصوديوم فإن ايونات الصوديوم تتجه ناحية المهبط وايونات الكلور تتجه ناحية المصعد وينتج عن هجرة الايونات خلال المحلول سريان التيار الكهربى ونظرا لان المحلول الاكثر تركيزا هو الذى يحتوى على عدد اكبر من الايونات لذلك تتناسب شدة التيار الكهربى المار (المتولد) على عدد هذه الايونات وبالتالى على تركيز المادة المذابة فى المحلول ويكون هذا التناسب ليس فقط مع عدد الايونات ولكن ايضا مع معدل حركتها (سرعتها).

لذلك تكون توصيلية محلول عيارى من حمض الهيدروكلوريك اشد من توصيلة محلول عيارى من ايون الصوديوم وذلك لان سرعة ايونات الهيدروجين يبلغ سبعة امثال سرعة تحرك ايونات الصوديوم

٤٨٠- التوصيلية الفرعية

لو ان عمودا من الالكتروليت طوله (t) سم ومساحة مقطعه(A) سم٢ محصور بين

قطبين من البلاتين فعند ثبات درجة الحرارة تتناسب مقاومة الالكتروليت (R) تناسبا طرديا مع الطول (t) وعكسيا مع مساحة مقطعة (A)

اى ان $R = \rho \left(\frac{t}{A}\right)$ وتسمى ρ المقاومة النوعية .

و تعرف التوصيلية بانها مقلوب المقاومة

وبالتالى :

فان التوصيلية النوعية هى مقلوب المقاومة النوعية

اى $\frac{1}{R} = \frac{A}{Pt}$ اى ان التوصيلية = $K \frac{A}{t}$ حيثK هو التوصيلية التوعية

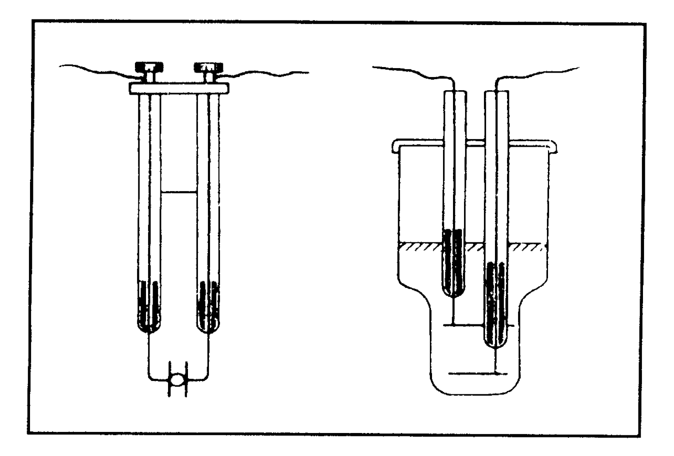
واذا كان سلوك الالكتروتليت مثاليا تكون التوصيلية النوعية دالـــة خطيـــة لتركيـــز الالكتروليت ويستخدم اعتماد التوصيلية على التركيز القياسى فى عمل دالة يمكن بها ايجـــاد تركيز الالكتروليت مباشرة

٤٨١ – خلايا التوصيلية

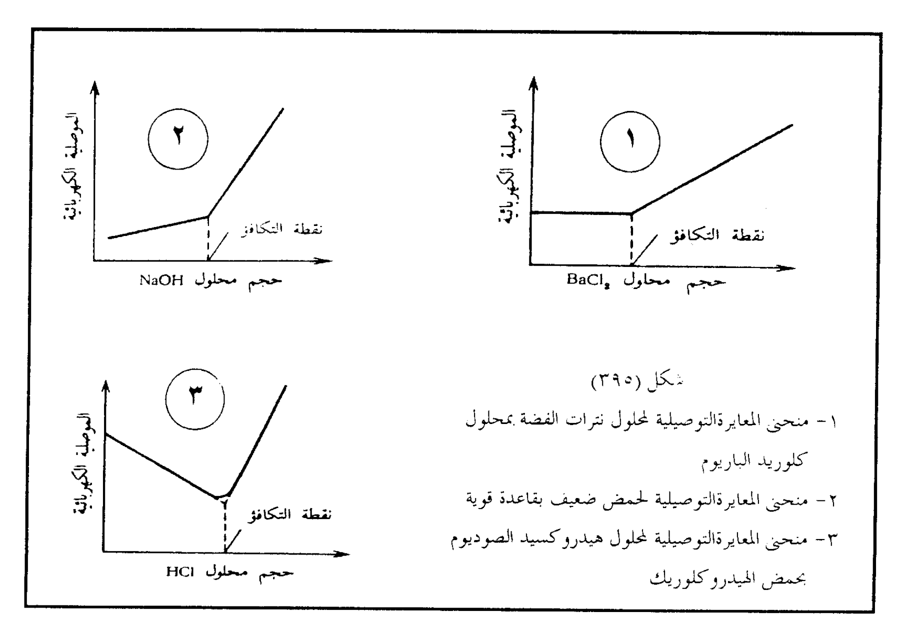
وتعد خلايا خاصة لقياس تركيز المحاليل بدلالة توصيليتها كما فى شكل (٣٩٤) بحيث تكون مساحة عمود المحلول وطوله بين القطبين معلومة وثابتة وقد تعد الخلية لقياس التوصيلية مع المعايرة شكل (٣٩٦) او تعد بحيث تحتوى على مقلب و سخان معدنى و مقياس للحرارة كما فى شكل (٣٩٧).

و نسخدم فكرة التوصيلية الكهربية للمحلول فى معرفة نقطة التكـــافؤ فى المعـــايرات ، فعند معايرة محلول ذو ايونات معينة مع اخر تتوقف التوصيلية للمحلول عند نقطة معينة حيث ان اى اضافة من هذا المحلول تتفاعل مع الاخر و تكون راسبا عديم التوصيلية و هكذا حـــتى تمام التفاعل و عند هذه النقطة فان اى زيادة من المحلول يصاحبها زيادة حادة فى توصـــيلية المحلول ، و تسمى طريقة المعايرة التى تتعين فيها نقطة التكافؤ من التغير الحـــاد فى التوصـــيلية

الكهربية للمحلول بالمعايرة التوصيلية شكل(٣٩٥) ، ويمثل شكل (٣٩٨) منظرا عاما للجهاز المستخدم لقياس التوصيلية فى المعايرات .



شكل (٣٩٤)
حلايا للقياس
بالتوصيلية الكهربية

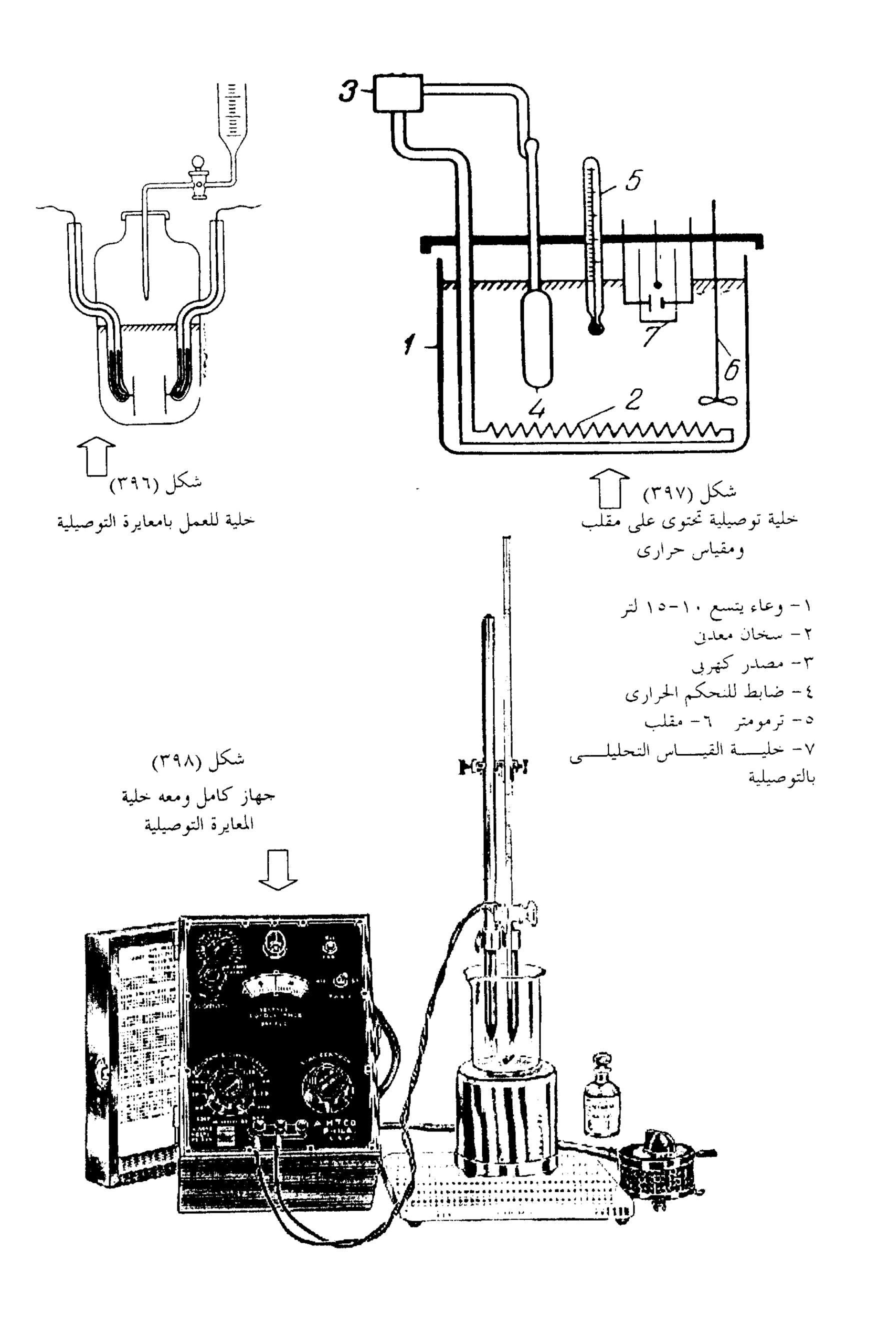


شكل (٣٩٥)

١- منحنى المعايرةالتوصيلية لمحلول نترات الفضة بمحلول كلوريد الباريوم

٢- منحنى المعايرةالتوصيلية لحمض ضعيف بقاعدة قوية

٣- منحنى المعايرةالتوصيلية لمحلول هيدروكسيد الصوديوم بحمض الهيدروكلوريك



شكل (٣٩٧)
خلية توصيلية تحتوى على مقلب
ومقياس حرارى

شكل (٣٩٦)
خلية للعمل بامعايرة التوصيلية

١- وعاء يتسع ١٠-١٥ لتر
٢- سخان معدنى
٣- مصدر كهربى
٤- ضابط للتحكم الحرارى
٥- ترمومتر ٦- مقلب
٧- خليـــة القيـــاس التحليلـــى بالتوصيلية

شكل (٣٩٨)
جهاز كامل ومعه خلية
المعايرة التوصيلية

شرط ان يتفكك هذا الملح عندما يصح فرق الجهد اكبر من الجهد اللازم للمادة المدروسة .

٤٨٦- مزايا استخدام قطب الزئبق المتساقط

وللزئبق كقطب دليل عدة مزايا عن الفلـــز الصـــلب مثـــل الـــبلاتين فى الدراســـات الاستقطابية وهى :

١- لا تستطيع المواد الممتصة او المرسبة ان تتراكم على السطح ، نظرا لتجديد ســطح القطب كل ثانيتين او اربع ثوان بسقوط قطرة ونمو قطرة اخرى.

٢- كما ان حساسية قطب الزئبق المتساقط اقل كثيرا من حساسية الاقطاب الميكروئية الصلبة الثابتة بالنسبة للاضطرابات الميكانيكية ، فإذا حدثت صدمة يهتز القطـب الصـلب الميكروضوئى لبعض الوقت ، اما فى حالة قطب الزئبق المتساقط تطرد قطرة واحدة من الزئبق ولا تتاثر القطرة التالية.

٣- وتسلك الفلزات العديدة التى تذوب فى الزئبق الصورة العكسية اكثر وخاصـة فى الحالة الململغمة عن الحالة الصلبة النقية.

٤- وخلافا للمهبط الصلب ، يكون سطح قطيرة من الزئبـق املسـا ، خاليـا مـن الخدشات او اى لا انتظامية اخرى ويسهل ذلك حساب مساحة سطح المهبط .

٥- ارتفاع فرق جهد الهيدروجين اللازم لنشوء الهيدروجين على ســطح الزئبـق . ولذلك يمكن دراسة اختزال كثير من المواد ، وتشمل ايضا ايونات الفلزات القلوية الارضـية التى يمكن ترسيبها على مهبط من البلاتين دون حدوث تداخل فورى ناجم عن اختزال المـاء او ايون الهيدروجين .

٦- ويؤدى سقوط كل قطرة الى تقليب المحلول الذى يقع حول طرف الامبوبة الشعرية ولذلك تولد كل قطرة من الزئبق فى محلول له تركيب مماثل لمحلول القطـرة السـابقة اى فى

الموضوع الرابع

التحليل بقياس الجهد الكهربى

٤٨٢ – مقدمة

وجد ان القطب الكهربى المصنوع من الفضة الموصل بدائرة كهربية والمغمور فى محلول من ملح الفضة يتغير جهده بتغير تركيز الفضة فى المحلول .

ويرجع ذلك الى ان الأيون الموافق للقطب الكهربى المغمور فيه يؤثر تـــأثير مباشـــرا فى مقدار جهده ويسمى هذا القطب الموافق للأيـــون المقـــاس فى المحلـــول بالقطـــب الـــدليلى (reference electrode).

٤٨٣ – أجهزة القياس

وتتكون أجهزة القياس الكهربية الجهدية من نوعيين من الأقطاب :

الأول: هو القطب الدليلى المصنوع من المادة المراد تقديرها فى المحلول

الثانى : يسمى قطب المقارنة وهو قطب ذو جهد ثابت معلوم ، وهو امـــا ان يكـــون قطب هيدروجين قياسى معلوم الجهـــد وامـــا ان يكـــون قطـــب كـــالوملى (Colomel electrode) والأخير هو اكثر استعمالا ويتكون كما فى شكل(٤٠٠) من محلول مشبع مـــن كلوريد البوتاسيوم عند درجة ٢٠ْم ويكون جهده الثابت ٠,٢٤٩ فولت .ويوضح شـــكل (٤٠١) انواع مختلفة من اقطاب الكالوميل المختلفة

يوضع القطب الدليلى وقطب المقارنة فى محاليل قياسية معلومة التركيز للمادة المصـــنوع منها القطب الدليلى ويعين الفرق فى جهد قطب المقارنة ثابتا ويرسم منحنى قياسى بين التغير

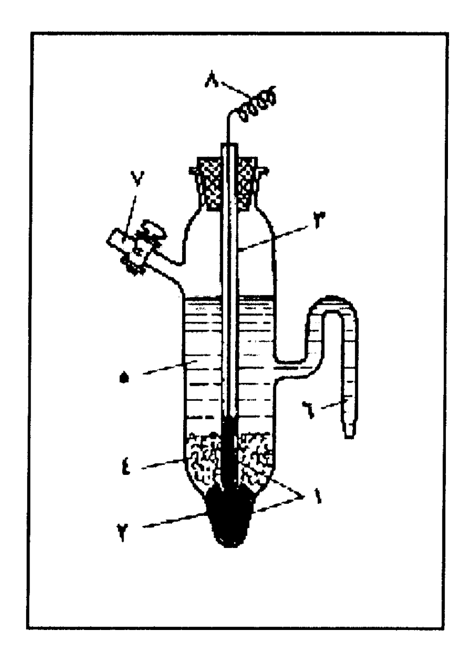
فى الجهد والتركيز ، ثم يوضع القطبان فى المحلول المجهول المراد تقديره ويسجل الفرق بين القطبين ويعين من المنحنى القياسى .

الموضوع الخامس

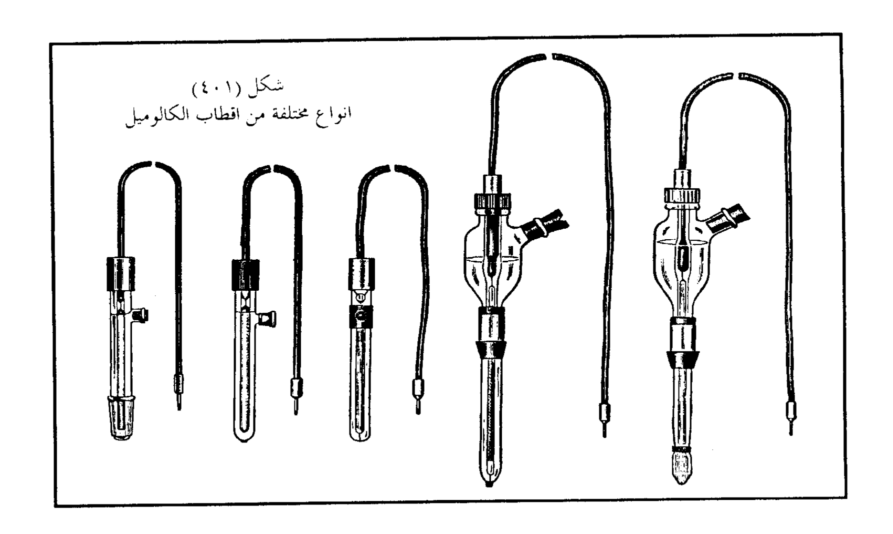
التحليل بقياس التيار المستقطب

٤٨٤ – مقدمة

إذا امر تيار كهربى بين قطبين مغمورين فى محلول يحتوى على مادة قابلة لتفكك الكهربى فان ايوناتها السالبة تتجه الى القطب الموجب وايوناتها الموجبة تتجه الى القطب



شكل (٤٠٠)
الالكترود الكالوملى
(١) زئبق
(٢) سلك تلامس من البلاتين
(٣) أنبوبة زجاجية
(٤) معجون من الكالومل وبلورات كلوريد بوتاسيوم
(٥) محلول مشبع من كلوريد البوتاسيوم
(٦) مشعب
(٧) انبوب جانبى
(٨) سلك نحاسى لوصل الالكترود بالشبكة الكهربية


شكل (٤٠١)
انواع مختلفة من اقطاب الكالوميل

السالب ، فإذا كان أحد القطبين صغيرا والأخر كبير فان الأيونات التي تتجـه ناحيـة القطب الصغير تسبب ثلاثة آثار هامة :

(١) تنشأ مقاومة للتيار الكهربي يترتب عليها

(٢) انخفاض في شدته

(٣) ارتفاع في درجة الحرارة

وتسمى هذه الظاهرة بظاهرة الاستقطاب الكهربي وتسمى تلك الظاهرة للمحلـول في تيار كهربي معين بالاستقطابية (Polarity) وهي تزداد بزيادة تركيز الأيونات في المحلول ، وإذا أمكن قياس أي اثر من آثار الاستقطابية كان هذا القياس دليل يمكن حسابه مع تركيز المحلول .

ومن مميزات هذا النوع من التحليل انه يمكن به تحليل عينات صغيرة جدا قد تصـل الى

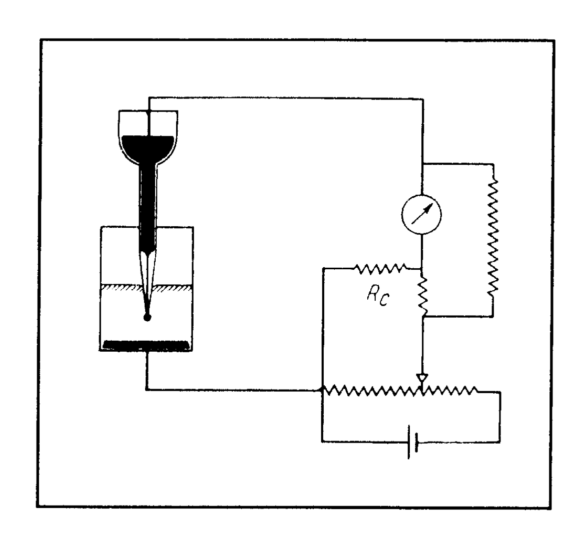
٢٠ ميكرولتر وتستغرق عملية التحليل ايضا زمنا صغيرا جدا يتراوح بين ٢-٥ دقائق وتبلغ حساسية هذه الطريقة تركيز ٠,٠٠٠١ % .

ويمكن بهذه الطريقة تقدير مكونات مادة فى محلول سواء كانت عضوية أو غير عضوية ويمكن ايضا حساب كمية الشوائب فى الفلزات النقية بواسطة هذا الأسلوب للكشف عن نسبة شوائب تكون عشرة اجزاء فى البليون أى حتى درجة نقاوة تبلغ (٩٩،٩٩٩٩٩%) .

٤٨٥ - قطب الزئبق المتساقط

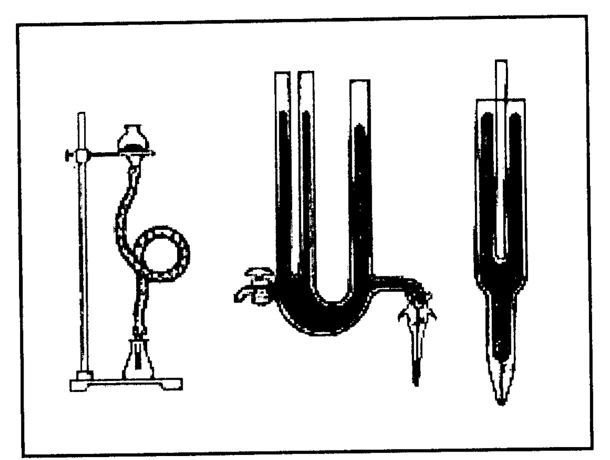
تعرف التحليلات الاستقطابية التى تربط بين التيار والجهد وتركيب المحلول او تركيزه بفرع الكيمياء الكهربية ويتم ذلك باستعمال خلية يتكون احد اقطابها من الزئبق المتساقط معرض الى استقطاب تركيزى (شكل ٤٠٢).

وتتكون هذه الخلية والتى تسمى polaragraph من مستودع بصلى يوضع به كمية كافية من الزئبق ويتصل بقطب الزئبق المتساقط (الذى يمثل المهبط غالبا) وهو عبارة عن



شكل (٤٠٢)
خلية قياس بالاستقطاب
القطب الزئبقى المتساقط مع
دائرته الكهربية

انبوبة شعرية من الزجاج قطرها الداخلى دقيق حوالى ٠,٠٣سم يخرج منـــها الزئبـــق بمعدل قطرة كل ١-٢ ثانية ويسمى هذا القطب ايضا بالقطب الميكرونى Micro elecrode او القطب الدليل ويمثل شكل (٤٠٣) انوع مختلفة من هذه الاقطاب .



شكل (٤٠٣)
انواع من اقطاب الزئبق المتساقط

وتوضع هذه الانبوبة بحيث يكون طرفها مغمورا اسفل سطح المحلول المراد قياســه فى وعاء الخلية وفى قاع هذا الوعاء توجد كمية من الزئبق (بركة الزئبق) ممثلا للقطب الاخــر الذى يمثل المصعد غالبا ويتصل القطبان بمصدر للتيار المستمر (بطارية) ومقاومــة مــتغيرة وجلفانومتر وعندما يتدفق الزئبق خلال الانبوبة الشعرية فانه يكون قطــيره علـــى الطــرف الانبوبة الشعرية وتنمو هذه القطيرة حتى تصل الى اقصى حجم لها (**هذا الحجم يمكن معرفته بدقة لانه يعتمد على نصف قطر طرف الانبوبة الشعرية وعلى الشد السطحى بين الزئبق ومحلول الخلية**) ثم تسقط القطرة وتبدا اخرى فى النمو من جديد وهكذا ، .. ويلاحظ انه يجب اضافة ملح الاكتروليتى عالى التركيز الى المحلول المراد قياسه تكون ايوناته هى الســـائدة ويعرف بالمادة الالكتروليتية المساعدة والهدف منه رفع التوصيلية الكهربية للمخلــوط علـــى

شرط ان يتفكك هذا الملح عندما يصح فرق الجهد اكبر من الجهد اللازم للمادة المدروسة .

٤٨٦- مزايا استخدام قطب الزئبق المتساقط

وللزئبق كقطب دليل عدة مزايا عن الفلز الصلب مثل البلاتين فى الدراسات الاستقطابية وهى :

١- لا تستطيع المواد الممتصة او المرسبة ان تتراكم على السطح ، نظرا لتجديد سطح القطب كل ثانيتين او اربع ثوان بسقوط قطرة ونمو قطرة اخرى.

٢- كما ان حساسية قطب الزئبق المتساقط اقل كثيرا من حساسية الاقطاب الميكروئية الصلبة الثابتة بالنسبة للاضطرابات الميكانيكية ، فإذا حدثت صدمة يهتز القطب الصلب الميكروضوئى لبعض الوقت ، اما فى حالة قطب الزئبق المتساقط تطرد قطرة واحدة من الزئبق ولا تتاثر القطرة التالية.

٣- وتسلك الفلزات العديدة التى تذوب فى الزئبق الصورة العكسية اكثر وخاصة فى الحالة المملغمة عن الحالة الصلبة النقية.

٤- وخلافا للمهبط الصلب ، يكون سطح قطيرة من الزئبق املسا ، خاليا من الخدشات او اى لا انتظامية اخرى ويسهل ذلك حساب مساحة سطح المهبط .

٥- ارتفاع فرق جهد الهيدروجين اللازم لنشوء الهيدروجين على سطح الزئبق . ولذلك يمكن دراسة اختزال كثير من المواد ، وتشمل ايضا ايونات الفلزات القلوية الارضية التى يمكن ترسيبها على مهبط من البلاتين دون حدوث تداخل فورى ناجم عن اختزال الماء او ايون الهيدروجين .

٦- ويؤدى سقوط كل قطرة الى تقليب المحلول الذى يقع حول طرف الامبوبة الشعرية ولذلك تولد كل قطرة من الزئبق فى محلول له تركيب مماثل لمحلول القطرة السابقة اى فى

الموضوع الرابع

التحليل بقياس الجهد الكهربى

٤٨٢- مقدمة

وجد ان القطب الكهربى المصنوع من الفضة الموصل بدائرة كهربية والمغمور فى محلول من ملح الفضة يتغير جهده بتغير تركيز الفضة فى المحلول .

ويرجع ذلك الى ان الأيون الموافق للقطب الكهربى المغمور فيه يؤثر تـــأثير مباشـــرا فى مقدار جهده ويسمى هذا القطب الموافق للأيـــون المقـــاس فى المحلـــول بالقطـــب الـــدليلى (reference electrode).

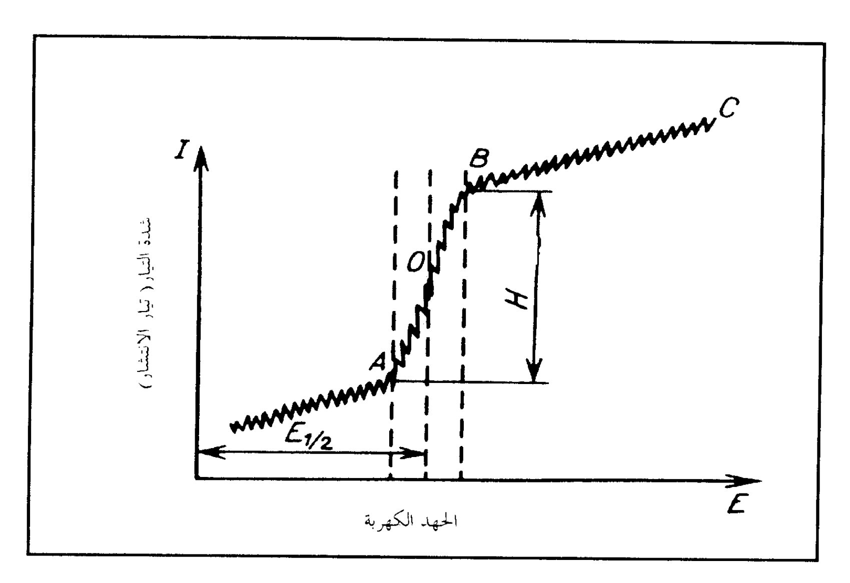
٤٨٣- أجهزة القياس

وتتكون أجهزة القياس الكهربية الجهدية من نوعيين من الأقطاب :

الأول: هو القطب الدليلى المصنوع من المادة المراد تقديرها فى المحلول

الثانى : يسمى قطب المقارنة وهو قطب ذو جهد ثابت معلوم ، وهو امـــا ان يكـــون قطب هيدروجين قياسى معلوم الجهـــد وامـــا ان يكـــون قطـــب كـــالوملى (Colomel electrode) والأخير هو اكثر استعمالا ويتكون كما فى شكل(٤٠٠) من محلول مشبع مـــن كلوريد البوتاسيوم عند درجة ٢٠مْ ويكون جهده الثابت ٠,٢٤٩ فولت .ويوضح شـــكل (٤٠١) انواع مختلفة من اقطاب الكالوميل المختلفة

يوضع القطب الدليلى وقطب المقارنة فى محاليل قياسية معلومة التركيز للمادة المصـــنوع منها القطب الدليلى ويعين الفرق فى جهد قطب المقارنة ثابتا ويرسم منحنى قياسى بين التغير



شكل (٤٠٤)

منحنى الاستقطاب (العلاقة بين شدة التيار و الجهد الكهربى) لعمود زئبقى ميكرونى

٤٨٨ – استخدام الطرق الاستقطابية فى معرفة تركيز مادة مجهولة

من المنحن الموضح شكل (٤٠٤) علمنا ان المسافة العمودية (H) بين B,A تتغير بتغير عن تركيز المحلول اى انها تتناسب طرديا مع تركيز محلول المادة المدروسة وهى مسافة يمكن قياسها وتسمى ارتفاع الموجة و يعبر عنها بقراءة شدة التيار على محور الصادرات بين النقطتين B,A وتسمى ايضا بتيار الانتشار ويرمز له برمز (i) ويمكن عمل الدالة بين ارتفاع الموجات وتركيز محاليل مختلفة من مادة ما لامكانية تقدير اى تركيز مجهول لها.

حيث يجهز جهاز الاستقطاب بالمحلول المجهول المعلوم الحجم ويرسم منحناه ويحسب ارتفاع الموجة بدلالة تيار الانتشار (i) ثم يضاف حجم معلوم من محلول قياسى من هذا الايون الى الخلية ويحسب تيار الانتشار بعد الاضافة.

وبتطبيق معادلة ilkovic

نجد ان : $i_1 = KC_u$ ....(١)

حيث ان (i) تيار الانتشار للمحلول مجهول التركيز ، K ثابت خاص بالمـــادة المـــراد قياسها C_u تركيز هذه المادة (التركيز المطلوب معرفته)

وايضا $i_2 = K\dfrac{(V_1 C_u + V_2 C_s)}{V_1 + V_2}$ ....(٢)

حيث(i_2) تيار الانتشار بعد اضافة المحلول القياسى ، K نفس الثابت السابق ذكره ، V_1حجم المحلول المجهول التركيز ، C_u تركيز المحلول المجهول التركيز ، V_2حجـــم المحلـــول القياس ،C_s تركيز المحلول القياسى.

وبحل المعادلتين(١) ، (٢) والتعويض عن قيمة K تنتهى المعادلة الى:

$$C_u = \frac{i_1 V_1 C_s}{(i_2 - i_1)(V_1 + V_2) + i_1 V_2}$$

وحيث ان كل من V_2, V_1, C_s معلومة

و i_2, i_1 يمكن قياسها

يمكن تقدير قيمة C_u وهو تركيز المحلول المجهول .

الفصـــل الثالث

طرق التحليل الفيزيقية

- **الموضوع الاول** : القياسات الحرارة الكهربية
- **الموضوع الثانى** : التقدير بقياس طيف الكتلة
- **الموضوع الثالث** : التقدير بقياس النشاط الاشعاعى

الموضوع الأول

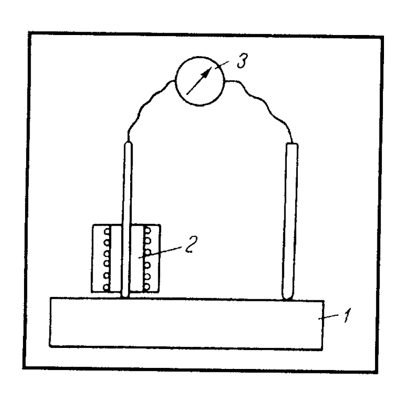
القياسات الحرارية الكهربية

٤٨٩ – مقدمة:

هذه الطرق غالبا ما تستخدم فى تقدير الفلزات فى المواد المعدنية كالصخور و السبائك و المعادن المختلفة ، ولقلة استخدامها فى مجال العلوم البيولوجية فإننا نشير اليها اشارة سريعة.

٤٩٠ – القياسات الكهروحرارية Thermoelectric analysis

تعتمد هذه الطريقة على انه لو سخن جزء من قضيب من فلز وترك منه جزاء أخر بارد فان الإلكترونات تهاجر من الجزء الساخن الى البارد وبذلك يتكون ما يعرف بقوة دفع كهربية (Electromotive Force ,e.m.f) بين الجزئين بحيث انه لو وصل الجزئين بطرفى أميتر نلاحظ مرور التيار الكهربى فيه شكل (٤٠٤) .



شكل (١٤٥) رسم تخطيطى لوحدة تحليل كهروحرارية

١- عينة ٢- فرن تسخين صغيرة ٣- جلفانومتر

وهذه القوة الدافعة الكهربية المتولدة تتوقف على عاملين :

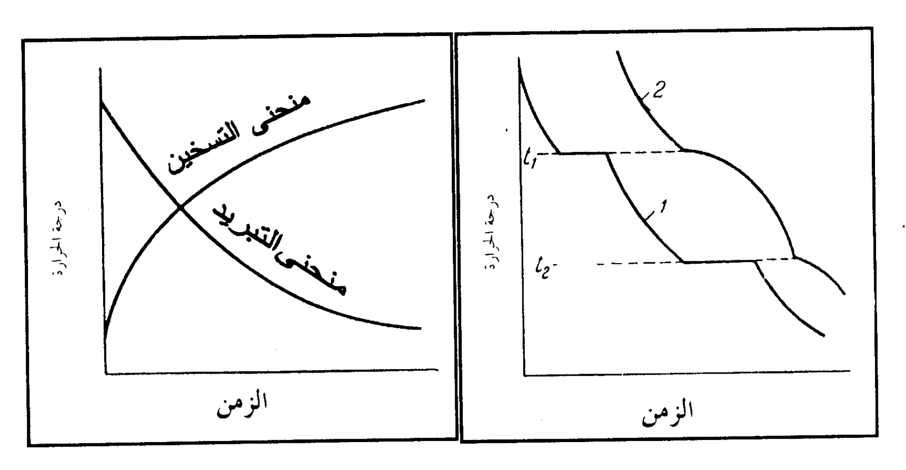
- **اختلاف درجة الحرارة بين الجزئين**
- **طبيعة الفلز (ودرجة نقاوته)**

فإذا ثبتت درجة الحرارة بين القطبين امكن التعرف بطريقة سريعة وبسيطة على نسبة الشوائب فى السبائك وخاصة نسبة الكربون فى الصلب والفولاذ

٤٩١- الطريقة الحرارية

إذا سخنت أو بردت مادة نقية وقدر معدل التغير فى امتصاصها أو فقدالها للحرارة بمنحنى مع الزمن كان هذا المعدل مستمرا وكان المنحنى ناعما شكل (٤٠٥)

أما إذا حدث تغير فى طبيعة هذا الفقد المنتظم أو الاكتساب المنتظم ظهر منحنى الخط البيانى مكسرا كما فى الشكل (٤٠٦)



شكل (٤٠٥)
منحنى التسخين و التبريد لفلز نقى ظهر المنحنى ناعما

شكل (٤٠٦)
منحنى التسخين و التبريد لفلزبه شوائب ظهر التكسر فى المنحنى

وتختلف التغيرات التى تحدث لهذا المنحنى باختلاف طبيعة التغير فى المادة مثل حالة الغليان أو التبلور أو التسامى وغيرها ، ويمكن تسجيل منحنيات تغيرات المواد النقية حيث إنها ثابتة لكل مادة ، وعند مقارنة منحنى مادة قياسى لمادة معلومة أمكن معرفتها وبالتالى أمكن ايضا تقدير نسب مكوناتها .

٤٩٢- طريقة القياس بالتوصيل الحرارى

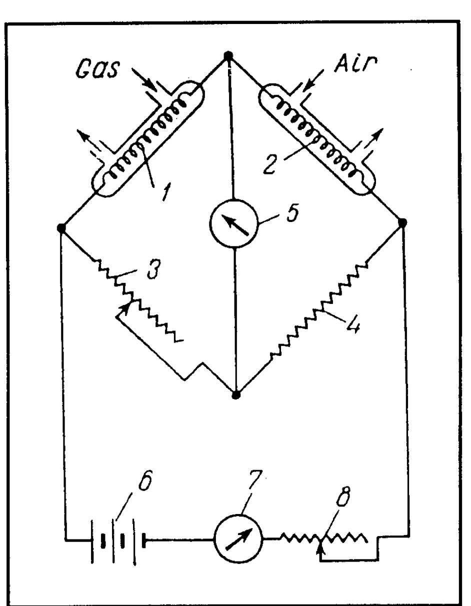
تختلف المواد عن بعضها فى قدرتها على التوصيل الحرارى ويكون هذا الاختلاف واضحا وكبيرا فى الغازات ، لذلك كانت هذه الطريقة مناسبة جدا لتقدير الغازات ومخاليطها بدقة عالية .

وتتلخص فكرة هذه الطريقة بأمرار تيار كهربى فى مقاومة داخل أنبوبة مملوءة بالغاز وكلما كان الغاز موصلا للحرارة نقل الحرارة المتولدة عن التيار الكهربى وبالتالى لا ترتفع درجة حرارة المقاومة كثيرا ويمر التيار الكهربى فيها اشد مما لو كان الغاز قليل التوصيل إذ انه فى هذه الحالة سيؤدى الى احتزان الحرارة داخل المقاومة فتزيد مقاومتها للتيار الكهربى وانخفاض توصيليتها مقارنة مع مقاومة اخرى ثابتة(انبوبة مملوءة بالهواء) كما فى الشكل(٤٠٧).

٤٩٣- عمل الجهاز

يوجد بالجهاز سلكان ١،٢من البلاتين يعملان كمقاومة ترتفع درجة حرارتها عند مرور التيار الكهربى فيهما ويوجدان داخل أنبوبتين تملان بالهواء أو الغاز المراد حساب توصيليته الحرارية .

تملئ الأنبوبتين بالهواء فى بداية التجربة ويمرر التيار المستمر من البطارية (٦) ويضبط بالمقاومة المتغيرة (٨) ويقاس باميتر (٧) .



شكـــل (١٤٨)

رسم تخطيطى للدائرة الكهربية لجهاز قيـــاس التوصيل الحرارى للغازات

١ - ٢ - سلك من الـــبلاتين داخــل غرفـــة

٣ - ٨ - مقاومات متغيرة ٤ - مقاومة ثابتة

٥ - جلفانومتر ٦ - بطارية قوية ٧ - اميتر

ونظرا لان مقاومة سلك البلاتين فى الهواء متماثلة بين (٢) والمقاومة الثابتـــة (٤) فـــلا يؤثران على انحراف الجلفانوميتر (٥) وتضبط المقاومة المتغيرة (٣) بحيث تســـاوى المقاومـــة الناشئة عن حرارة سلك البلاتين (١) فى الهواء وبذلك يتم ضبط تدريج الجلفـــانومتر علـــى الصفر .

ثم يستبدل الغاز المراد قياسه بالهواء فى الأنبوبة (١) فينشأ عنه تغير فى التوصيل الحرارى عن الهواء زيادة ونقصا فتتغير مقاومة سلك البلاتين فينحرف الجلفانوميتر عن صفر التدريج ، ويمكن اعادتة الى صفر التدريج بتغيير المقاومة المتغيرة (٣) عن الوضع الأول ويحسب الفرق.

الموضوع الثانى

التقدير بقياس طيف الكتلة

٤٩٤- مقدمة

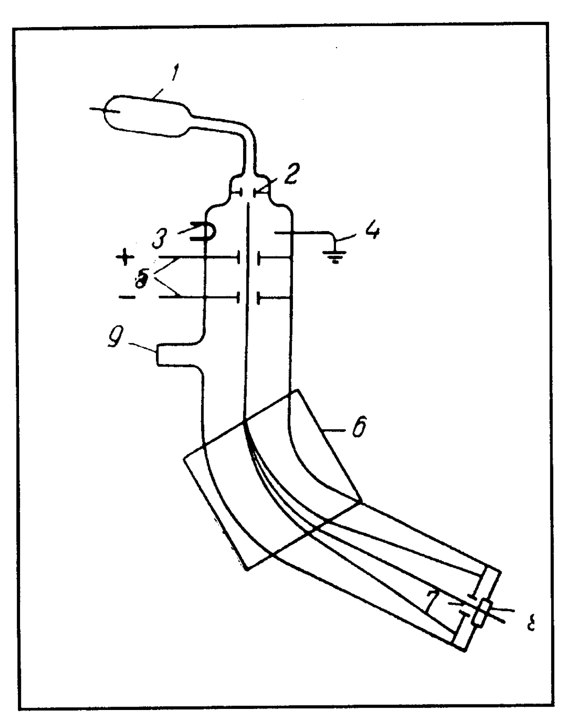
تعتمد هذه الطريقة على قدرة المجال المغناطيسى على فصل الايونات المارة فيه تبعا لكتلها .

٤٩٥- الأجزاء الرئيسية لاجهزة القباس:

وتتكون أجهزة القياسات اساسا من الاجزاء التالية (شكل ٤٠٨) :

(١) حامل توضع فيه العينة فتحة جانبية (٩) يتم منها شفط الهواء فيحدث تخلخل فى الجهاز يؤدى الى تبخير العينة ومرور بخارها حاملا ذرات المادة المراد تقديرها من ثقب دقيق (٢) حيث يتم بتحويلها الى أيونات بواسطة فتيل (٣) يمثل كاثود بطارية يطلق الإلكترونات التى تقذف على الذرة فى اتجاه ألانود (٤) فتتحول الذرات الى أيونات ثم تمر من خلال مجال كهربى ليعجل سرعتها (٥) ثم مجال مغناطيسى (٦) حيث تتباعد الأيونات عن بعضها بتأثير المجال المغناطيسى ويتم استقبالها تبعا للزاوية التى انحرفت بها تبعا لكتلتها من خلال ثقب (٧) يمكن تحريكه ومستقبل (٨) يسجله على لوحة حساسة ويمكن حساب كتلة كل جزء مفصول طبقا للمعادلة التالية :

$$r = \frac{1}{H}\sqrt{2V\frac{m}{e}}$$



شكل (٤٠٨)
رسم تخطيطى والاجزاء الرئيسية
لجهاز قياس طيف الكتلة
١- حامل العينة ٢- ثقب ضيق
٣- كاثود(المهبط) ٤- انود
(المصعد) ٥- المجال الكهربى
٦- المجال المغناطيسى ٧- ثقب
تجميع ٨- صفيحة فوتوغرافية
٩- فتحة جانبية

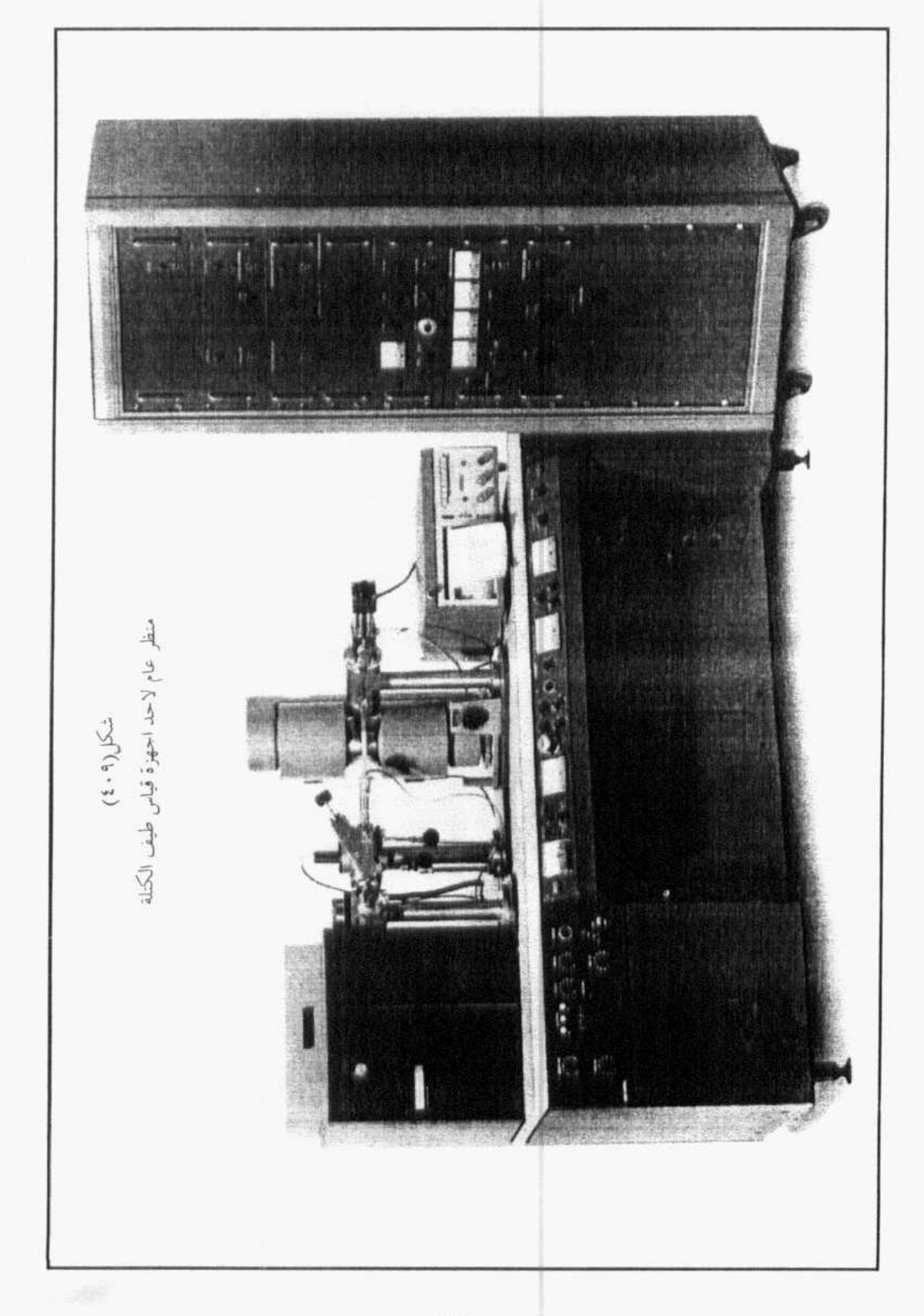
حيث r = مسافة تباعد الأيونات عن مسارها بسبب جذب المجال المغناطيسى

H = شدة المجال المغناطيسى

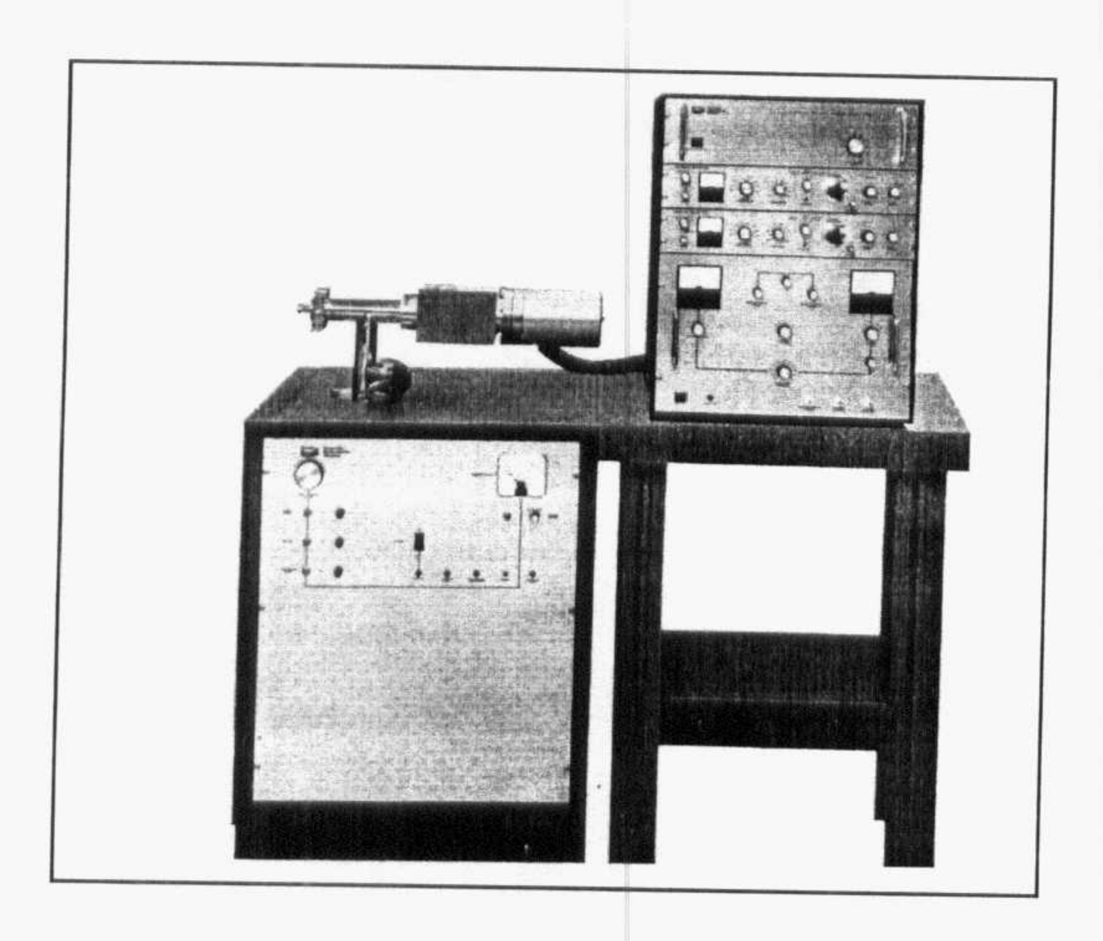
V= شدة المجال الكهربى

m= الكتلة ، e = شحنة الايون

وتستخدم هذه الطريقة كثيرا فى تقديرات أوزان نظائر العناصر المختلفة المختلطة بها وتقدير الاختلاف فى أوزان النظائر بدقة فائقة ، كما ان هذه الطريقة تستخدم ايضا فى تقدير مخاليط المركبات العضوية مثل : مخاليط الكحولات ومشابهتها و تمثل اشكال (٤٠٩ ، ٤١٠ ، ٤١١) المنظر العام لبعض هذه الاجهزة المتقدمة .

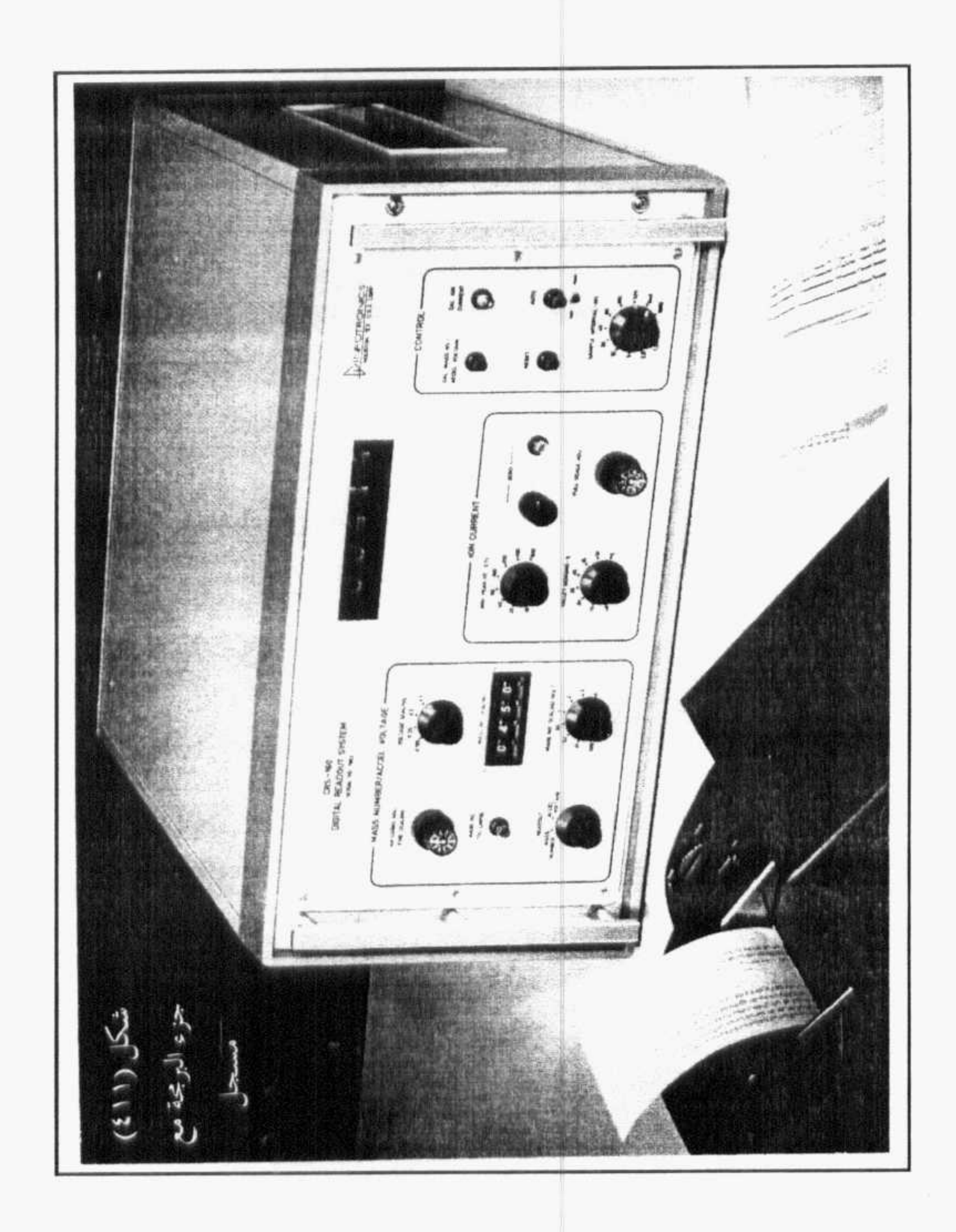


شكل(٤٠٩)
منظر عام لاحد اجهزة قياس طيف الكتلة



شكل (٤١٠)

جهاز اخر لقياس طيف الكتلة يعمل مع وحدة برمجة



شكل (٤١١)
جزء الترجمة مع
مسجل

الموضوع الثالث

التقدير بقياس النشاط الاشعاعى

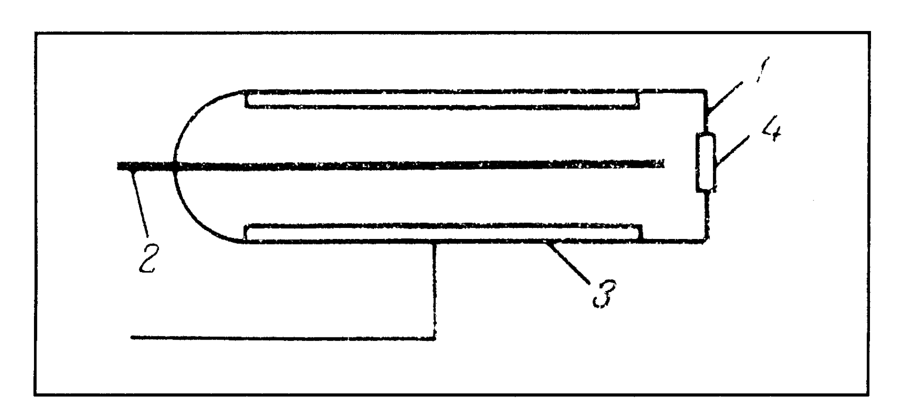
٤٩٦- قياس اشعة الفا و بيتا

وتعتمد هذه الطريقة على قدرة نويات بعض العناصر على إطلاق جسيمات ألفا وبيتـــا ويتم تقدير كمية العنصر أما بطريقة مباشرة او غير مباشرة.

فى الطريقة المباشرة يتم معايرة العنصر او احد مركباته مع مادة تتفاعل معه بهـــا احـــد النظائر المشعة و فى الطريقة غير المباشرة يتم تحويل العنصر المراد تقديره او احد مركباتـــه الى نظير مشع ثم قياس كثافة اشعاع هذا النظير المشع .

ويمكن قياس الإشعاع بواسطة العـــداد الإشـــعاعى (α and ß radiation counter) شكــــــــل (٤١٢)

ويتكون العداد الإشعاعى من أنبوبة زجاجية (١) فى منتصفها قطب كهربى على شكل قضيب (٢) وحوله القطب الأخر على شكل اسطوانة (٣) يرفع جهد القطبين الى ١٠٠٠ أو ١٥٠٠ فولت ، ولكن المسافة بين القطبين لا تسمح بمرور التيار الكهربى بينهما فإذا تعـــرض العداد الى جسيمات ألفا أو بيتا بتوجيه النافذة (٤) الى مصدر الجسيمات فان هذه الجسيمات تؤدى الى تأين الغاز داخل الأنبوبة الزجاجية وبذلك ينتقل التيار الكهربى بين (القطـــبين) ، وتتوقف شدة التيار المار على شدة التأين وبالتالى على عدد الجسيمات الداخلة الى العداد .

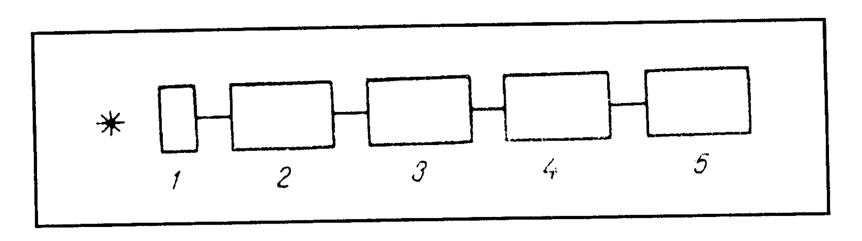


شكل (٤١٢)
عداد الاشعاع لقياس اشعاعات الفا وبيتا
١- انبوبة ٢- ٣- الالكترودين ٤- نافذة

٤٩٧ - قياس اشعة جاما

وهناك قياسات تتم بقياس أشعة جاما ويسمى الجهاز المستخدم فى ذلك بمطياف جاما (Gamma - spectrometer)ويتكون من الأجزاء الرئيسية التالية شكل(٤١٣):

مصدر لأشعة جاما (مثل بعض النظائر المشعة) ويستقبل إشعاعها على بلورة (١) من مادة لها القدرة على إطلاق وهج ضوئى عند سقوط أشعة جاما عليها مثل يوديد الصوديوم والتيتانيوم ، وكلما زادت قوة الإشعاع زادت شدة الوهج الضوئى الناتج من البلورة ويستقبل الضوء الناتج على خلية كهر وضوئية (٢) التى تحول الإضاءة الى تيار كهربى يتم تكبيرة فى المضخم (٣) ثم موزع (٤) يعمل على فصل الإشارات الكهربية المارة الداخلة تبعا لسعتها . أى تبعا لطاقة إشعاع جاما الساقط حيث يمكن تقسيم أشعات جاما الى عدد من المستويات ، والمستوى المستخدم فى هذه الأجهزة هو ٢٠٠ فاكثر ، وأخيرا تستقبل الإشارة الكهربية على العداد الذى يعطى القراءة .



شكل (٤١٣)

رسم تخطيطى للوسائل المستخدمة فى دراسة طيف اشعة جاما

١- بلورة تتوهج لسقوط الضوء عليها ٢- خلية كهروضوئية ٣- مضخم ٤- موزع ٥- القراءة

الباب الثالث

التحاليل التلقائية

AUTOANALYSIS

الفصل الاول

مقدمة للتحليلات التلقائية

- الموضوع الاول: تمهيد
- الموضوع الثانى: اجزاء نظام التشغيل التلقائى
- الموضوع الثالث: اجزاء التحليل الرئيسية
- الموضوع الرابع: اجزاء العمليات المصاحبة

تمهيـــــد

٤٩٨ – مقدمة

تقوم فكرة التحليلات التلقائية على اساس اجراء العمليات الكيميائية التحليلية بتتابع خطوات طريقة التحليل تتابعا زمنيا نتيجة مرور العينة المحملة بالمحاليل المختلفة خلال انبوبة رفيعة بتدفق ثابت المعدل معلوم السرعة.

ويعتبر اى جهاز للتحليلات التلقائية معمل كامل مترابط فى نظام متسق وغالبا ما تطوع نظم اجهزة التحليلات التلقائية لتناسب تحليلا واحدا وكأنها معمل متخصص ، ويرجع ذلك الى اسباب شكلية، حيث ان جدوى التحليلات التلقائية تكون واضحة فى التحليلات ذات العمليات اليدوية الكثيرة والخطوات المتعددة والتى تتم بشكل دورى ونحتاج اليها على نطاق واسع ومتكرر ، ولذلك يكون من الافضل ادراجها فى تلك النظم التلقائية ، ويصعب تحوير الجهاز المعد للتحليلات التلقائية لنوع معين من التحليل لكى يناسب نوعا آخر وذلك لاسباب عديدة منها :

١ – صعوبة تغيير اجزاء الشبكة او غسلها عند تغيير المحاليل الكيميائية المستخدمة مع كل نوع من التحليل .

٢ – استخدام أجزاء إضافية كثيرة كالسخانات والمبرادات والمرشحات وغيرها قد تستخدم فى نوع من التحليل ولا نستخدم فى نوع آخر وتطويع الجهاز لاكثر من تحليل يعنى اضافة كل هذه الأجزاء فى الجهاز مما يزيد من حجمه وتكاليفه فى حين انها لا تستخدم مع كل تحليل فقد تستخدم فى بعض التحليلات وتظل فى الاخرى فى الشبكة بدون لزوم ويكون

من الافضل قصر كل جزء فى الجهاز على التحليل الذى يستخدم فيه .

٣- عادة ما تتم برمجة الوحدة الكومبيوترية الملحقة بالجهاز بنظام التشغيل من خلال برنامج معد لذلك ، وقصر الجهاز على نوع واحد من التحاليل يعنى استخدام برنامج واحد مما يجعل الوحدة الكومبيوترية ذات برنامج واحد يمكن ضبط مدخلاته فتكون ارخص واقل تكلفة وتحتاج الى خبرة اقل فى استخدامها اما اذا تحول الجهاز الى انواع مختلفة من التحاليل فإما ان يحتاج الى وحدة لكل تحليل وهذا يعنى جهاز مستقلا واما ان نستخدم كومبيوتر يعمل على برامج مختلفة ويدخل برنامج كل تحليل فى وحدة الكومبيوتر عند الحاجة الى كل تحليل وبذلك تزيد تكلفة الجهاز وربما مع الوقت يمكن الوصول الى انتشار هذا النوع من النظم التحليلية .

٤٩٩- اجزاء الانساق التلقائية

وتتكون نظم او انساق التحليلات التلقائية Autoanalysis system مجموعة من الادوات المترابطة المتتابعة العمل بوحدة كومبيوتر خاصة وفى جميع الاحوال تكون انساق التحاليل التلقائية عبارة عن اكثر من اسلوب تحليلى تعمل معاً، و غالبا ما يكون الفصل الكروماتوجرافى واحد منها ويكون احد تقنينات القياس الضوئى واحد منها وقد تكون هناك اساليب تحليلية اخرى كالقياس الحرارى او الايونى وغيرها .

ويمكن تقسيم تلك الادوات او الاجزاء المتناسقة الى ثلاث مجموعات :

١- مجموعة الاجزاء الخاصة بنظام التشغيل التلقائي

٢- مجموعة التحليل الرئيسية

٣- مجموعة العمليات المصاحبة

الموضوع الثانى

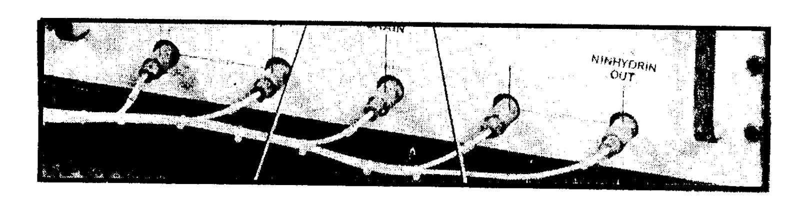
مجموعة الاجزاء الخاصة بنظام التشغيل التلقائي

وهى الاجزاء التى سوف نذكرها ونبين كيفية عملها لتطويع التحليل العادى للتحليل التلقائي بغض النظر عن المجموعات االاخرى التى تختلف من تحليل الى آخر ومن نسق الى آخر.

وتتكون هذه المجموعة من الاجزاء التالية :

٥٠٠- انابيب التوصيل

وهى عبارة عن شبكة طويلة من انابيب رفيعة ذات افطار مناسبة وعادة ما تكون من نوع (PTFE)وتتراوح اقطارها الداخليه من ٠,٧ مم الى ١,٥مم حسب نوع التحليل المراد له هذا النسق وهى مصنوعة بحيث يمكن تركيبها مع اجزاء الجهاز بسهولة شكل (٤١٤).



شكل (٤١٤)
انابيب التوصيل الرفيعة و طريقة توصيلها بالشبكة

٥٠١- الصمامات الدوارة

وهى صمامات تعمل على شبكة الانابيب شكل (٤١٥) تدفع السائل (محاليل التحليل)

فى اتجاه واحد دائما ويمكن فتحها او غلقها بشكل تلقائي بناءا على اشارة تصل اليهـــا مـــن وحدة البرمجة وتستخدم لأغراض مختلفة منها:

أ- التحكم فى نوع المحلول المراد وامراره حيث يمكـــن وضع عدة محاليل سوف يتم استخدامها بتتابع معين فتخرج من كل وعاء حافظ للمحلول منها انبوبة متصلة بالشـــبكة العامـــة بواسطة صمام من هذه الصمامات يظل مغلقـــا فـــلا يســـمح للمحلول بالوصول الى الشبكة وعندما يراد فى الوقت المناســـب اضافته الى التفاعل تصل الاشارة من وحـــدة البرمجـــة الى هـــذا الصمام فيفتح ويسمح لهذا المحلول بالتدفق فى الشبكة والدخول فى التفاعل وذلك الى حجم معين معلوم يحدد من سرعة التدفق وزمنه ثم يتم اغلاق الصمام .

ب- امرار محاليل فى الشبكة فى اتجاه واحد حتى تتم التفاعلات فى التتابع المطلوب.

شكل (٤١٥)
صمام اتجاه واحد

٥٠٢- المضخات

ومهمتها ضخ المحلول بمعدل ثابت فى انابيب الشـــبكة ويتحرك المحلول بسرعة ثابتة من خلال مقطع انابيب التوصيل الثابتة القطر وبالتالى تتحقق ثلاث فوائد:

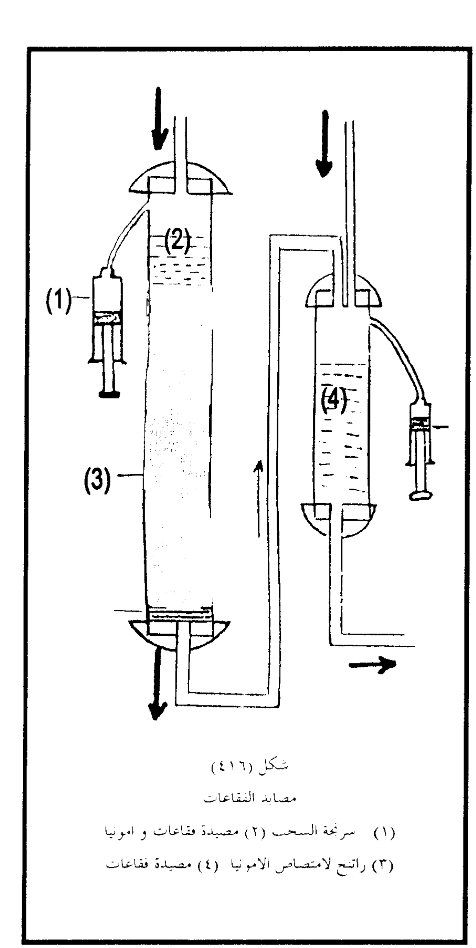
الاول : نقل التفاعل من مكان الى مكان فى اجـــزاء الشبكة حيث يصل موضع التفاعل الى الجزء الذى يمكن اجراء عملية مصاحبة للتفاعل فيـــه كالتسخين او التبريد او الترشيح او الترويق وغيرها.

الثانى : تحديد الزمن المطلوب فى كل تفاعل او فى كل عملية مصاحبة

الثالث : ضبط الحجم المطلوب من المحاليل عن طريق الزمن اللازم لفتح صمام هذا المحلول مع حساب معدل التدفق للشبكة .

٣٠٥- مصايد الفقاعات

لكى تعمل المضخة بالكفاءة المطلوبة وتظل سرعتها ومعدل ضخها ثابت طوال وقت التحليل لابد ان تخلوا تماما من اى فقاعات هوائية حيث ان وجود فقاعة الهواء فى المضخة يؤدى الى تقليل معدل ضخها وبالتالى تتغير كل الثوابت المبرمجة فى النظام وبالتالى تكون نتائج الجهاز عن التحليل خاطئة وللتأكد من عدم وجود هذه الفقاعات تلحق بشبكة النظم التلقائية مصايد للفقاعات تركب قبل المضخات مهمتها اخلاء انابيب التوصيل والشبكة من اى فقاعات قد تتسرب اليها المحاليل او اثناء التفاعل .



شكل (٤١٦)

مصايد الفقاعات

(١) سرنجة السحب (٢) مصيدة فقاعات و امونيا

(٣) راتنج لامتصاص الامونيا (٤) مصيدة فقاعات

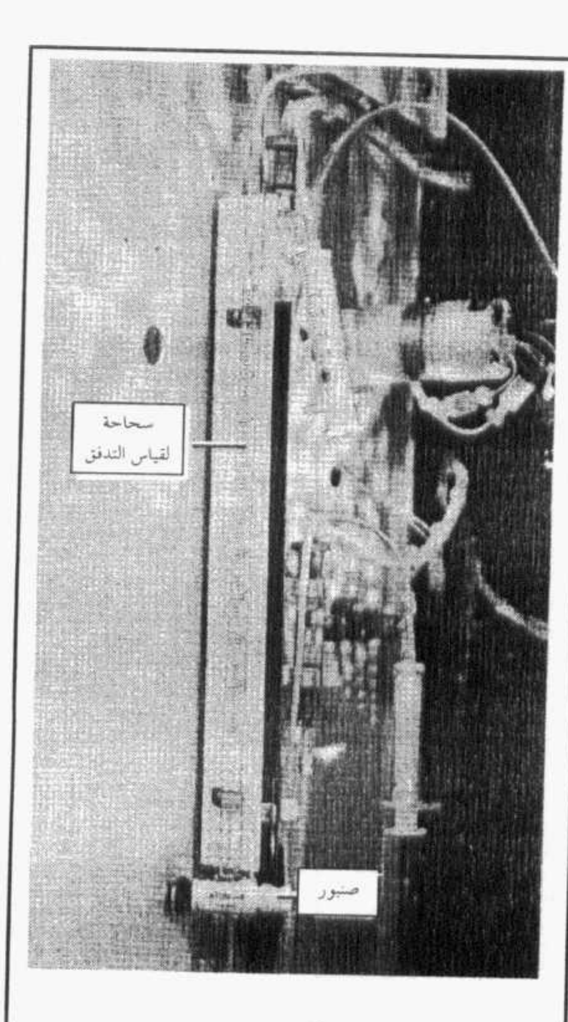
و تتكون المصيدة كما فى شكل (٤١٦) من انبوبة زجاجية متسعة فى القطر عن قطر الانابيب متصله بفتحة لسب الهواء بواسطة سرنجة و عند مرور

المحلول فيها تتحرر الفقاعات التى من المحتمل وجودها فى تيار السائل عند سقوط المحلول فى هذه الانبوبة.

٤ . ٥- مقياس معدل التدفق

يحتاج القائم على التحليل لمراقبة سير التحليل والتأكد من سلامة الخطوات وعمل المبرمج وغير ذلك واهم وسيلة لكشف الخلل فى التحاليل هى قياس معدل التدفق.

ويكاد يكون نظام التحاليل التلقائية شبيه بنظام الدورة الدموية فى جسم الكائن الحى حيث ان حياة الكائن الحى ما هى الا مجموعة متناسقة من العمليات الكيميائية تتم بتتابع محكم فى اماكن مختلفة من الجسم ويتم ذلك من خلال الجهاز الدورى فى الجسم الذى يمثل نسق كيميائى تلقائي غاية فى الاحكام وتمثل انابيب التوصيل فى التحليلات التلقائية الأوعية الدموية فى الجسم وتمثل المضخة فى الشبكة القلب فى الجسم وهكذا ، وتعتبر عملية قياس معدل التدفق شبيهة بقياس ضغط الدم .

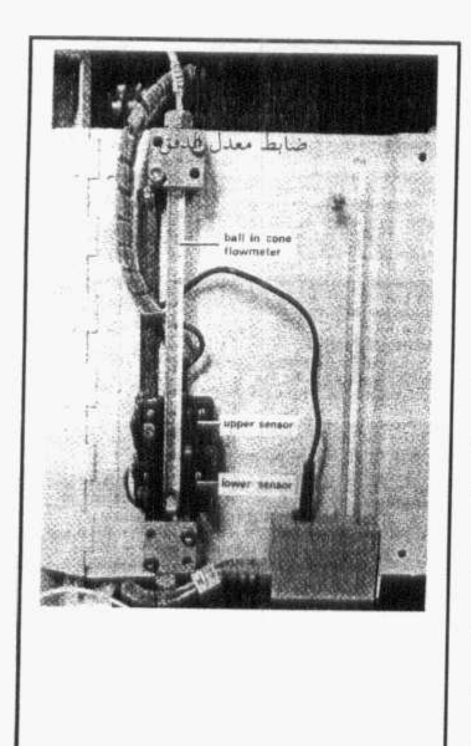


شكل (٤١٧)
مقياس معدل التدفق

ويتكون هذا المقياس من انبوبة زجاجية بدرجة معلومة الحجم (سحاحة خاصة) يمكن توصيلها بالشبكة من عدمه بفتح او غلق صنبور خاص شكل (٤١٧) وعند توصيلها بالشبكة يندفع المحلول فيها بنفس معدل تدفقه فى الشبكة ويحسب الزمن اللازم لوصول المحلول الى حجم معين .

٥ . ٥- ضابط معدل التدفق

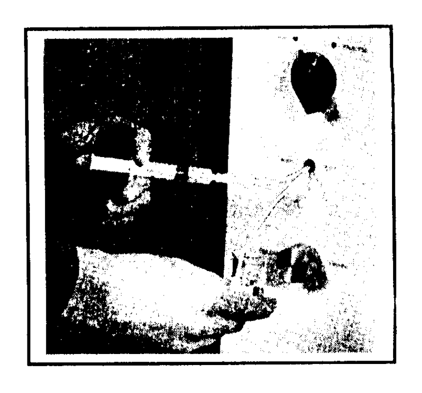
و مهمته الاحساس باى تغير فى معدل التدفق و توصيل هذا التغير الى وحدة البرمجة.



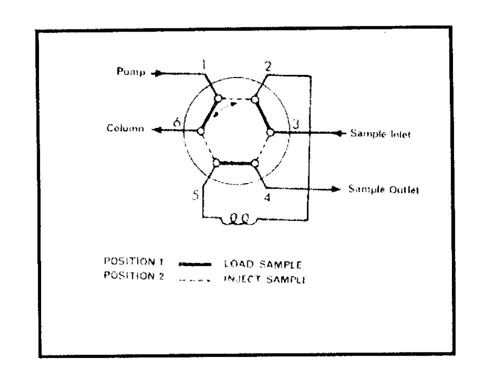
و يتكون من انبوبة يمر فيها السائل بنفس معدل التدفق المار فى الشبكة و يدفع معه كرة ذات كثافة معينة فاذا زاد معدل التدفق دفع الكرة الى اعلى فتلامس جزء حساس علوى شكل (٤١٨) فينقل اشارة الى وحدة البرمجة التى ترسل اشارة الى المضخة لتقليل قوة دفعها و اذا قل معدل التدفق هبطت الكرة الى اسفل فتلامس الجزء الحساس السفلى فينقل اشارة الى وحدة البرمجة التى ترسل اشارة بدورها الى المضخة لرفع معدلها و هكذا.

٥ . ٦- حامل العينات

وهى عبارة عن انبوبة ذات حجم ثابت تملأ بالمحلول المحتوى على العينة المراد تحليلها ويسمح نظام تشغيلها بانه عند ادارتها يدويا او اتوماتيكيا من اشارة تصلها من وحدة البرمجة تلف لفة معينة تؤدى الى توصيل العينة الى داخل الشبكة بحيث لا يتوقف تدفق المحلول ولا يتغير معدله شكل (٤١٩) و (٤٢٠).



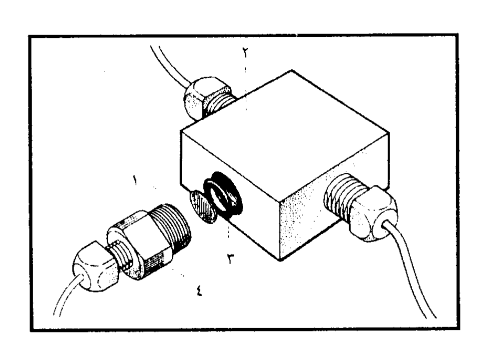
شكل (٤١٩)
شكل تخطيطي لحامل العينة او فص العينة



شكل (٤٢٠)
كيفية حقن العينة فى فص العينة حيث يمتلئ الفص ثم يمر الزائد الى الكأس

٥٠٧- المرشحات

أقراص مرشحة تركب مع الشبكة شكل (٤٢١) لحجز أي جسم صلب قد يتكون أثناء التفاعل او قد يصل بطريقة أو بأخرى الى تيار السائل المتدفق وقد يكون هذا الجسم الصلب بلوره أو شوائب أو جسم غريب أو قطعة صغيرة كسرت او تآكلت من أجزاء الشبكة أو تجمع فطرى أو بكتيرى الى غير ذلك حيث ان وجود هذا الجسم الصلب ووصوله الى المضخة يسبب تغيير كفاءة عملها وبالتالى معدل تدفق المحلول فى الشبكة .



شكل (٤٢١)
توصيل المرشح فى الشبكة
(١) مرشح (٢) علبة المرشح
(٣) حلقة كاوتشوك (٤) غطاء المرشح

٥٠٨- وحدة البرمجة

وهى وحدة كومبيوترية مضبوطة على برنامج خاص بالتحليل قابلـــة للضـــبط بمدخلات معينة يتم ضبطها بمفاتيح على أوضاع معينة لتقليل العبئ التحضيرى المطلوب مـــن القائم على التحليل بمتطلبات حاسبية قد يكون غير مؤهل لها وتشغله عن تركيـــز اهتمامـــه بالتحليل كما أن الوحدة غالبا ما تكون معدة على برنامج واحد خاص يتحلل واحد وكل ما هنالك هو احتمال تغيير بعض الظروف من وقت إلى أخر .

الموضوع الثالث

مجموعة اجزاء التحليل الرئيسى

وتشمل بدورها ثلاثة مجموعات توجد بصورة أو بأخرى كما هو الحـــال فى أجهـــزه القياس العادية وهى :

٥٠٩- أ-مجموعة التحليل :

وتشمل الأجزاء التى يتم فيها التحليل أو التفاعل الكيميائي وتشـــمل غـــرف الخلـــط وغرف التفاعل وغرف الإظهار وتشمل ايضا أعمده الفصل فى التحليـــل الكرومـــاتوجرافى والمحرقات وأجزاء تهيئة العينة للتفاعل وغيرها .

٥١٠- ب-مجموعة القياس :

وتشمل الأجزاء التى تضم مكونات أسلوب القياس التحليلى المتبع إذا كان أحد تقنيات

القياس الضوئي مثل القياس اللونى أو الطيفى أو اللهبى أو التعكير أو الانكسار وغيرها أو أحد تقنيات القياس الحرارى أو الأيونى

٥١١- ح- مجموعة عرض النتيجة :

وتشمل الأجزاء التى يتم بواسطتها عرض نتيجة التحليل مثل المسجل أو التدريج أو شاشة العرض الرقمى أو الطابعة أو حاملة الأقراص وهكذا .

الموضوع الرابع

مجموعة اجزاء العمليات المصاحبة

٥١٢- مقدمة

وتشمل الأجزاء المتصلة بوحدة البرمجة لإنجاز مهام مصاحبة للتحليل يتم الاستعانة بها من حين إلى أخر مثل السخانات للإمداد بالماء الساخن متى لزم الأمر والمبردات للإمداد بالماء البارد متى لزم الأمر ووحدات الخلط والمقلبات وغيرها واشهر النظم التحليلية التى طوعت للتحليلات التلقائية هى التحليلات الكروماتوجرافية باعتبارها اكثر أنواع التحليل حاجة الى الوقت والجهد اليدوي والدقة .

وسوف نتناول على سبيل المثال لتوضيح تفاصيل التحليلات التلقائية أجزاء ونظرية عمل جهاز تحليل وقياس الأحماض الأمينية بالطرق الكروماتوجرافية المسمى بنظام (AAA)Amino Acids Analyzer System

الفصـــل الثانـى

نـظام تـقـدير الأحماض الأمينـية التلقائى

AMINO ACIDS ANALYZER SYSTEM

- **الموضوع الاول** : التحليلات التلقائية و نظرية الجهاز
- **الموضوع الثانـى** : العوامل التى تؤثر على الفصل
- **الموضوع الثالث** : تركيب و اجزاء الجهاز

الموضوع الاول

التحليلات التلقائية و نظرية الجهاز

AUTOMATIC OPERATION & THEORY OF APARATUS

٥١٣- مقدمة

تحليل الأحماض الأمينية يعتبر من طرق التحليل الصعبة والمكلفة فى معامل التحليل وهى فى الوقت نفسه واحدة من أهم تطبيقات الفصل الكروماتوجرافى بطريقة الأعمدة Column chromatography ومن ناحية أخرى تعتبر عملية فصل الأحماض الأمينيـــة علـــى أجهـــزه (AAA) أحد تطبيقات كروما توجرافيا التبادل الايونى التى طبقها لاول مرة 1948-1954، Stein & Moore

ومن ناحية ثالثة يعتبر تكنيك اجهزة AAA واحد من اهم تطبيقات اسلوب التحليـــل التلقائى (التلقائى) الذى طبقة لاول مرة فى تحليل الأحماض الأمينية Spackman ,Stein and Moore , 1958 وفى هذه الاجهزه تمرر عينه مخلوط الأحماض الأمينية (او العينة المهضومة) خلال عمود من مادة راتنجية ثم تقدر المكونات المفصولة اتوماتيكيا ، وصفيا وكميا بأسلوب قياس ضوئى عن طريق وحدة فوتومترية دقيقة micr-photmetry وتتلخص فكرة التحليـــل الاتوماتيكية فى هذه النظم من خلال العمليات التالية:

٥١٤ - التحكم فى المحاليل المنظمة FLOW RATE CONTROLING

تمثل هذه المحاليل الطور المتحرك فى التحليل (الفصل) الكروماتوجرافى العمودى حيث يتم امراره على عمود من حبيبات الراتنج وذلك عند درجات (pH) معينة حسب درجة التعادل الكهربى لكل حمض امينى على حدة ، أو بمعنى أوضح فان امرار تيار من المحلول المنظم ذو درجة (pH) الخاصة يؤثر على الأحماض الأمينية من حيث سرعة مرورها فيه بين حبيبات الراتنج حسب درجة التعادل الكهربى لكل حمض امينى على حده .

وبناء على ذلك فيمكن تصور أسلوب الفصل بالجهاز المذكور على ضوء الفصل الورقي أو الطبقة الرقيقة على اتجاهين حيث يعتمد على استخدام اكثر من مذيب ليزيد من تفاصل مواقع تحرك الأحماض الأمينية عن بعضها ، وبدلا من تكرار المذيبات على الكروماتوجرام (الطور المتحرك) بشكل مكانى (معدل مكانى) بالتحريك فى اتجاهين على ورقة ذات مساحة معينة تجعله محكوما بطورين فقط لوجود اتجاهين فقط للورق او اللوح استخدم المعدل الزمانى فى معدل حركة تدفق المحلول خلال العمود وبذلك يمكن ان يمرر اكثر من طورين متحركين كأنه تفاصل فى ثلاثة اتجاهات او اربعة اتجاهات .

وهناك نظم للمحاليل المنظمة (الاطوار المتحركة) أما ثلاثة كما هو متبع فى النظام الذى سنتاولة تفصيلا فى هذا الفصل او أربعة فى نظم أخرى وذلك بالإضافة إلى محلول رابع او خامس يستخدم لغسيل العمود الراتنجى استعدادا للفصل الجديد .

٥١٥ - ضبط تدفق المحلول فى النسق التحليلى

ومن النقاط الهامة فى تصميم هذه الاجهزه التحكم الدقيق فى معدل تدفق (مرور) المحاليل المنظمة خلال الأنابيب الشعرية الممتدة والموصلة أجزاء الجهاز بعضها ببعض وبالتالى لمرور ثابت ومنتظم مع الزمن خلال الهيكل المعقد لاجزاء الجهاز المعنية بعملية الفصل أو القياس الضوئى .ومن ناحية أخرى فان معدل تدفق وحركة المنظم على عمود الراتنج له

علاقة مباشرة فى عملية الفصل ذاتها حيث أن عملية الفصل تتوقف على الزمن اللازم لحدوث نقطة التعادل الكهربى للحمض مع منظم خاص وتقارن الأحماض الأمينية مع بعضـها علـى ضوء هذا الزمن وبالتالى فلا بد أن يكون زمن المرور (معدل التدفق) طوال مدة القياس ثابتة ، حتى تكون المقارنة صحيحة ، ومن ناحية أخرى فإنها لا بد وان تكون ذات معدل معلـوم بحيث يسمح مرور التيار خلال (الكويل) الجزء الخاص بإظهار لون النهيدرين بالزمن الكافى للإظهار .

ومن ناحية أخرى فان معدل التدفق لابد وان يسمح بحدوث فاصل معقول بين انطلاق ومرور كل حمض على حدة بحيث يؤثر لونه مع النهيدرين بشكل منفصل عن غيره فى جهاز القياس الضوئى وبالتالى تنفصل منحنيات القياس المسجلة بالمسجل على الورق اللوغاريتماتى انفصالا نقيا حتى يمكن حسابها بعد ذلك بدقة .

ويتم التحكم فى معدل التدفق بواسطة مضختين دقيقـتين micro- dosing pumps تعملان بشكل منظم يمكن التحكم فيه يدويا او من خـلال وحـدة البرمجـة (المـبرمج) programmer فى الجهاز .

٦١٥- نظام الاحتفاظ بالنهيدرين Ninhydrin storage system

يحفظ محلول النهيدرين فى زجاجة سعة ٥ لتر ويسحب المحلول منها من خلال أنبوبـة متصلة بشبكة الأنابيب عن طريق صمام تلقائى ، ولكى يظل محلول النهدرين تحت درجـة منخفضة يمرر فيه سربنتينة (انبوبة ملتوية من الصلب الذى لا يصدأ stainless steel) يمـرر فيها تيار من الماء البارد متصل خارج الجهاز بدورة تبريد مستقلة . كما يمـرر فى زجاجـة محلول النهيدرين تيار من غاز (ألازوت) من خلال أنبوبة تفتح فى قاع الزجاجـة متصـلة بمصدر للازوت (اسطوانة ازوت)وذلك لطرد الأكسجين وضـمان عـزل المحلـول عـن الاكسجين.

٥١٧- النظام التلقائى لوضع العينة AUTOMATIC LOADER

SAMPLE LOADING SYSTEM

يوجد نظامان لوضع العينة فى الجزء التلقائى وانطلاقها إلى شبكة الأنابيب

الأول :يدوى وفيه يحقن محلول العينة المهضومة (أو محلول الأحماض الأمينية) فى جزء من أنبوبة شعرية ذات سعة ثابتة (١مل) حيث تخرج الزيادة عن هذا الحجم المضبوط ، وهذه الأنبوبة تفتح مفرغة عبوتها فى تيار المنظم يدويا عند إدارة مفتاح خاص .

الثانى : أتوماتيكيا وفيه تحقن اكثر من عينة فى مخزن العينات حيث تخزن كل عينة بحجم معلوم فى أنبوبة مستقلة داخل المخزن وتفرغ محتوى كل عينة بالتتابع فى تيار المنظم بناء على تحكم من وحدة البرمجة بعد انتهاء تحليل العينة السابقة واتمام غسل عمود الـراتنج بالصـودا ومعادلتها .

٥١٨- حركة التفاصيل على العمود

تحيط بالعمود الراتنجى (عمود الفصل) أنبوبة خارجية (حاكت)يمر فيها تيار من المـاء يمكن التحكم فى درجة حرارته بحيث يمكن من خلالها تسخينه إذا أريد الفصل على درجـة حرارة عالية أو تبريده إذا أريد الفصل على درجة حرارة اقل أو باردة .

٥١٩- قياس الكثافة الضوئية DETECTION SYSTEM

بعد تكوين اللون نتيجة اتحاد كل حمض امينى مع النِنهيدرين يمرر المنظم حاملا اللـون على وحدة قياس ضوئية حيث يتم قياس كثافتها الضوئية ويوجد فى الجهاز ثلاث وحـدات متصلة بتيار المنظم بالتتابع اثنين ذوات فلتر يقيس عند طول موجى ٥٧٠ نانومتر لكى يتم فيه قياس اللون الأزرق البنفسجى فيها بوضوح والثالثة عند الطول الموجى ٤٤٠ نانومتر حـتى يتم قياس اللون البنى المصفر فيها بوضوح ، وتستعمل لمبات التنجسـتن كمصـادر ضـوئية

للخلايا الضوئية.

٥٢٠- التسجيل RECORDING

يوجد ثلاث مستقبلات كل منها من وحدة قياس ضوئية متصلة بسن حبر للتسجيل على ورق لوغاريتمى ، ويمكن التحكم فيه بواسطة وحدة البرمجة .

الموضوع الثانى

العوامل التى تؤثر على الفصل

٥٢١- درجة الحرارة :

تؤثر الحرارة على جودة الفصل بطريقتين :

بتغير pH وبالتأثير على قابلية الحمض الأميني للارتباط أو الانفلات من الراتنج

و على سبيل المثال الفصل فيما بين الثريونين والسيرين يمكن تحسينها برفع درجة الحرارة ، ولكن فى نفس الوقت يتأثر حمض الجلوتاميك برفع درجة الحرارة ، وترفع درجة الحرارة ما بين ٥٠-٧٠ ° م فى حالة فصل العينات المهضومة لزيادة سرعة الفصل ، ولكن هذه الزيادة فى درجة الحرارة يجب ان تكون قبل فصل الايزوليوسين ، والليوسين ، اما فى نظام الليثيوم وعند فصل السوائل الفسيولوجية ترفع الدرجة من ٦٠-٦٣ قبل فصل الليوسين والايزوليوس .

وفى الراتنجات الحديثة يمكن فصل الاسباريتك والهيدروكسى برولين ـ الثريونين ـ

السيرين ـ الجلوتاميك ـ بدرجة حرارة قصوى ٣٧-٣٨ ° م سواء بنظام الصوديوم أو الليثيوم .

٥٢٣- تركيز ايون الايدرجين :

درجة pH من العوامل الحرجة فى عملية الفصل فى اى نظام فصل ، وعموما جميع منحنيات القياس تبدو مبكرا واكثر حدة (مدببة او رفيعة القمة) فى حالة pH العالية جدا ، فى حين تكون متأخرة الظهور ومفلطحة فى المنخفضة جدا وبعض الأحماض الأمينية تكون حساسة لدرجة الحموضة عن الاخرى .

٥٢٤- المذيبات العضوية :

اذا اضيف اى مذيب عضوى الى المحلول المنظم الاول فان عامل الذوبان فى جميع الأحماض الأمينية يتغير ، ولما كانت المركبات الاليفاتية تتأثر أكثر من الأحماض الأمينية لذلك فان مجموعة الميثيل الزائدة فى الثريونين عن السيرين تجعلهما يختلفان فى الذوبان اكثر عند اضافة المذيب العضوى وبالتالى يكون الفصل بينهما افضل جودة .

والمذيبات العضوية التى يمكن استخدامها هى :

الميثانول ، الايثانول ، البروبانول ، الايزوبروبانول واذا استخدام الميثانول كمذيب عضوى فى هذه الطريقة فيجب ملاحظة ان حمض الجلوتاميك سوف يتحول الى الصورة الحلقية مكونا pyrlidone carbonic acid

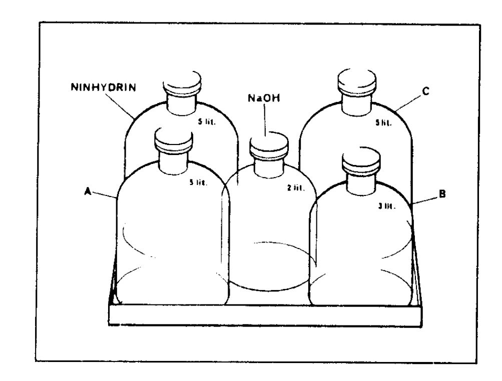
الموضوع الثالث

تركيب و أجزاء جهاز تحليل الأحماض الأمينية

AMINO ACID ANALYZER (*AAA*)

يتركب amino acid analyzer (AAA) كما فى الشكل التخطيطى (٤٢٣) والتفصيلى (٤٢٤) من الأجزاء الرئيسية التالية :

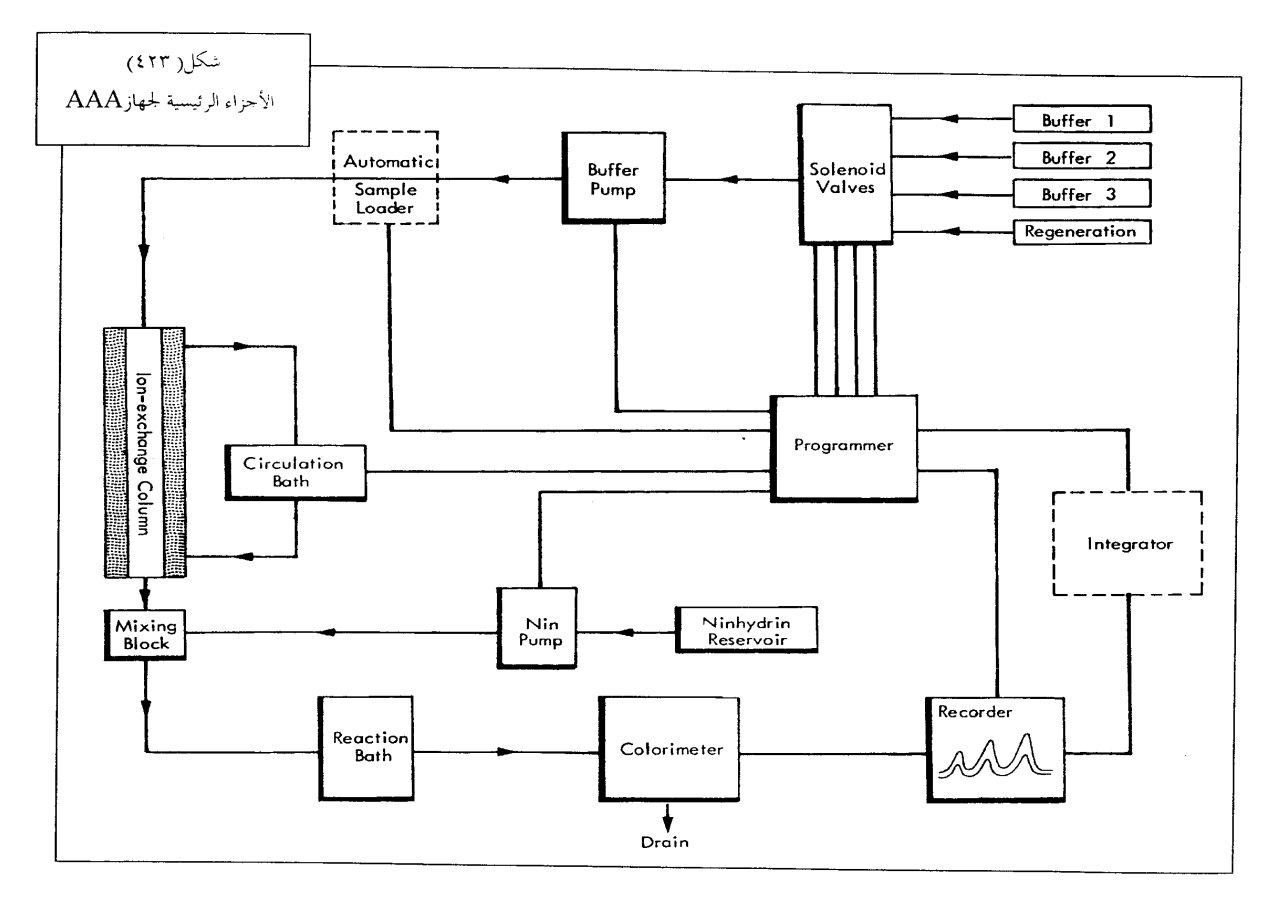
٥٢٥- زجاجات المحاليل
BUFFER STORAGE



وهى كما فى شكل (٤٢٢) خمسة زجاجات : أحدهما بنية سعة ٥ لتر للننهيدرين وسوف نتحدث عنها فيما بعد والأربعة الباقية هى :

١-سعة ٥ لتر بيضاء للمحلول المنظم رقم (A) شكل (٤٢٢)
٢-سعة ٣ لتر بيضاء للمحلول المنظم رقم (B)
٣-سعة ٥ لتر بيضاء للمحلول المنظم رقم (C)
٤-سعة ٢ لتر بيضاء لمحلول الغسيل :تحوى الصودا الكاوية

شكل (٤٢٣)
الأجزاء الرئيسية لجهاز AAA



شكل (٤٢٤)

رسم تخطيطى لجهاز AAA

BUBBLE TRAP
PRE-WASH COLUMN
BUBBLE TRAP
SAMPLE INJECTION VALVE
COLUMN DRAIN VALVE
DRAIN
LONG COLUMN
COLUMN HEAD
SHORT COLUMN
THERMISTOR/ THERMOMETER BLOCK
MIXING BLOCK
VALVE BENCH
BUFFER A
BUFFER B
BUFFER C
NaOH
WATER
IN
OUT
FLOW MONITOR
FLOW METER
DRAIN
CIRCULATION BATH
FLOWCELL
PHOTOMETER
CONDENSER
REACTION BATH
NITROGEN INLET
N_2 FLOW INDICATOR
NINHYDRIN FLASK
RECORDER
PROGRAMME UNIT
COLORIMETER ELECTRONIC UNIT
PUMP UNIT
BUFFER PUMP
BLEED VALVE
BUFFER PRESSURE
FILTER BLOCK
NIN PUMP
CHECK VALVE
DRAIN
DOOR
L.H. CABINET
R.H. CABINET

وتغطى كل زجاجة بسداده ينفذ منها أنبوبة تصل الى قـــاع الزجاجـــة وتوصـــل الى الصمامات الدوارة.

٥٢٦- أنابيب الوصل

يعتبر جهاز (AAA) هو خط من الانابيب الرفيعة التى توصل اجزاء الجهـــاز ببعضـــها وجميع انابيب التوصيل الموصلة من المحاليل والننهيدرين من نوع (PTFE) وهى على قطرين :

الاول :قطر داخلى ١,٥ مم وخارجى ٣ مم ويوجد فى توصيلات المحليل المنظمـــة الى صمامات العينة ومن الننهيدرين الى صندوق الخلط والوصلة من الفوتـــوميتر الى الخـــارج (للصرف).

والثانى : قطر داخلى ٠,٧ وخارجى ٢ مم ما بين صمام العينة حتى نهاية الفوتـــوميتر ، وجيمعها يتحمل ضغط (٥٠ ضغط جوى).

ويوجد نوع اخر من انابيب التوصييل من نوع (PVC) قطر ٨ مم يستعمل لحمل تيار الماء الساخن او البارد سواء فى دورة تنظيم حرارة عمود الفصـــل او تبريـــد الننهيـــدرين فى زجاجته .

٥٢٧- الصمامات الدوارة SOLENOID VALVES

أربعة صمامات تعمل اتوماتيكا بإشارة من وحدة البرمجة ، بحيث تسمح بمرور المحلـــول المطلوب فقط فى الزمن المناسب ، ويتحكم كل صمام منها فى مرور المـــنظم (A)و(B) و(C)و (Na OH).

٥٢٨- مصايد الفقاعات BUBBLE TRAPS

ويجب ملاحظة عدم وجود اى فقاعات فى تيار تدفق المحلول ، لذلك يحتاط للـــتخلص هذه الفقاعات بواسطة مصايدBubble traps ويوجد منها اثنين قبل مضخة االمنظم ، أحدهما فى قمة عمود الغسيل والأخرى بعده ، والاولى لاقتناص الفقاعات القادمة مـــن محلـــول (A

)و(B)و (Na OH) والثانية لاقتناص الفقاعات من المحلول (C) او من عمود الغسيل شكل (٤١٦) ومركب على كل مصيدة سرنجة بلاستيك لسحب الهواء المتجمع فى المصيدة .

٥٢٩ـ عمود الغسيل PRE-WASH COLUMN

وهو عمود عبارة عن انبوبة زجاجية تحتوى على راتنج يعمل على امتصاص الامونيا التى يمكن ان تتكون فى المنظمات (A) ،(B) وعند غسيل الجهاز فى نهاية الفصل يمر ايدروكسيد الصوديوم عليها فيطلقها (يحررها) منه الى الخارج .

٥٣٠ـ مضخة المنظم BUFFER PUMP

وهى اهم جزء فى التحليل الاتوماتيكي ، وهى عبارة عن مضخة دقيقة تعمل على دفع المحلول المار فيها بمعدل ثابت طول وقت التحليل وهى تدفع المحلول الى صمام ثلاثى BLEED Valves يمكن التحكم فيه يدويا او اتوماتيكا من وحدة البرمجة ،وهو اما ان يوجه المحلول الى الصرف الخارجى او الى بقية الجهاز حيث يمر على مرشح (فلتر) دقيق لترشيح المحلول قبل دفعة الى بقية الاجزاء .

ويمكن التحكم فى ضغط المحلول داخل الانابيب بسرعة او إبطاء المضخة ، ويظهر ضغط المحلول داخل انابيب الجهاز من خلال عداد ذو مؤشر .

٥٣١ـ صمام حامل العينة SAMPLE LOADING VALVE

وهو يعمل يدويا او اتوماتيكيا ، وهو عبارة عن انبوبة ذات حجم ثابت تمتلئ بمحلول العينة فتسع حجما ثابتا قدره ١ مل وفى حالة استعمال وحدة البرمجة لتحليل اكثر من عينة يسمح هذا النظام بملئ عدد من الانابيب كل منها بعينة ويسمح بمرورها فى الجهاز اتوماتيكا بناء على اشارة وحدة البرمجة بعد انتهاء العينة السابقة ويتكون هذا الصمام شكل(٤٢٠) من قرص به فتحتان أحداهن قادمة من المضخة والثانية مؤدية الى عمود الفصل وعند ادارة قرص الصمام فى وضع عدم العمل حيث تكون العينة مخزنة فى انبوبتها Sample loop يمر المحلول

من فتحة المضخة الى أنبوبة فى الصمام ليس بها عينة ثم الى العمود ، وعند وضع العمل يحـــرك القرص تتطابق فتحتى المضخة والعمود مع فتحتى طرفى الانبوبة (sample loop) فتنـــدفع العينة فى طريقها الى العمود .

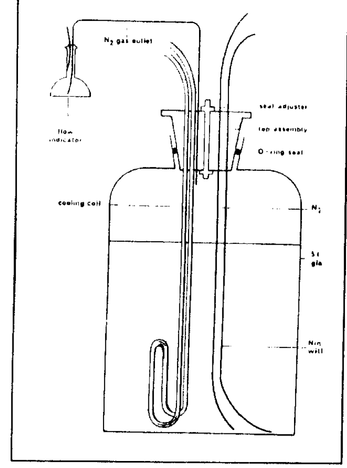
٥٣٢- عمود الفصل SEPARATION COLUMNS

وهو الجزء الاساسى والوحيد فى كل اجزاء الجهاز المتخصص للفصل الكروماتوجرافى ، حيث يتكون من انبوبة زجاجية قطرها ٩مـــم وطولها ٧٢,٥ سم مثبتة راســيا فى الجهـــاز وتحتوى على الـــراتنج (resin) ويوجـــد فى طرفيها مرشح يمر المحلول الحامل للعينـــة مـــن اعلاه الى أسفلة ويغلفها من الخـــارج أنبوبـــة زجاجية أخرى واسعة يمر فيها (بينها وبـــين العمود) تيار من الماء الذى يمكن التحكم فى درجة حرارته حسب إشارة تاتى من وحـــدة البرمجة كما فى شكل (٤٢٥) .

ويخرج المحلول منه بعد حدوث عمليـــة التفاصل وتتوزع الأحماض الامينية علية علـــى مسافات متتالية الى صندوق الخلط .

شكل (٤٢٥)
عمود الفصل الكروماتوجرافى

٥٣٣- زجاجة النهيدرين
NINHYDRIN STORAGE SYSTEM

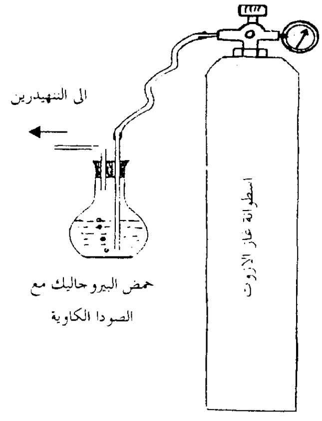


شكل (٤٢٦)
زجاجة النهيدرين

زجاجة بنية سعة ٥ لتر تحتوى على محلول النهيدرين السابق تحضيرة وهى ذات فوهة واسعة ذات غطاء ينفذ منه خمس أنابيب كما هو موضح بالشكل (٤٢٦)

(١)أحدهما لسحب محلول النهيدرين الى مضخة .

(٢)الثانية لدخول تيار غاز الأزوت متصلة بمصدر للازوت النقى ،عبارة عن اسطوانة غاز الأزوت مركب عليها منظم ومنقى عبارة عن دورق محكم الغطاء ، شكل (٤٢٧) يحتوى على فى ايدروكسيد صوديوم ٤ عيارى وذلك لامتصاص ما عسى ان يكون بغاز الازوت من الامونيا .



شكل(٤٢٧)
تنقية غاز الازوت قبل
امراره فى النهيدرين

الثالث : انبوبة لخروج الازوت بعد مروره فى النهيدرين تغمسر فى وعاء يحتوى على قليل من الماء لاظهار معدل غاز الازوت فى النهيدرين .

والرابع والخامس : لدخول وخروج انبوبة من الصلب الذى لا يصدأ ملفوفة داخل الزجاجة ويمر خلالها ماء بارد متن مصدر خارجى لاعطاء مصدر مستمر من

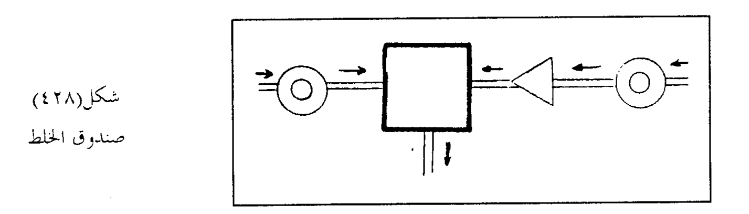
الماء البارد .

٥٣٤- مضخة النهيدرين NINHYDRTN

تعمل على سحب محلول النهيدرين من زجاجة النهيدرين وتضخه بانتظام الى صندوق الخلط لخلطة مع تيار المنظم المحتوى على العينة موزعة كاحماض امينية منفردة ، وهى تشبة مضخة المنظم السابق ذكرها ، ويوجد بعدها صمام يسمح بمرور النهيدرين الى صندوق الخلط ولا يسمح برجوع المحلول فى الاتجاه العكس .

١١ـصندوق الخلط Mixing block

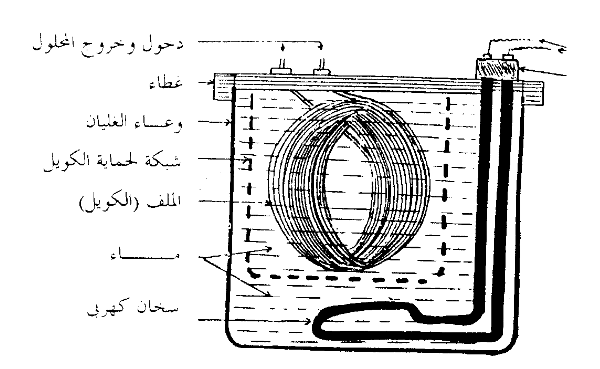
علبة شكل (٤٢٨) لخلط النهيدرين القادم من مضخة النهيدرين والصمام ذو الاتجاه الواحد ومحلول المنظم الحامل للاحماض الامينية القادم من عمود الفصل ويخرج تيار واحد مشترك الى ملف التفاعل



شكل(٤٢٨)
صندوق الخلط

١٢ـملف التفاعل REOCTION BATH

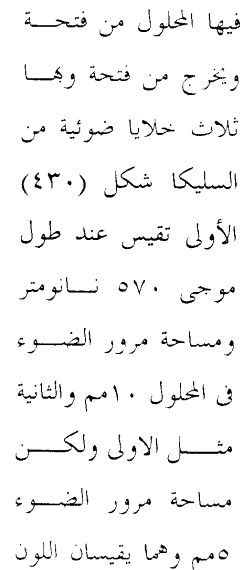
يحتاج تفاعل النهيدرين مع الأحماض الامينية وتكون اللون المميز له الى درجة حرارة مرتفعة حوالى ١٠٠ درجو مئزوية لمدة مناسبة ، ويتم ذلك من خلال امرار المخلوط من محلول الاحماض الامينية والنهيدرين فى انبوبة طويلة ضيقة ملتفة طولها حوالى ٦٠ مترا ، بحيث يحتاج المحلول للمرور فيها الى ما بين ١٠-١٧ دقيقة وهى مدة كافية لظهور اللون ،وهذه الانبوبة الطويلة الضيقة وتسمى (الكويل coil)موضوعة فى اناء به ماء يغلى بواسطة سخان كهربى مركب على اناء الماء الذى يغلى مكثف بحيث لا يفقد الماء بالغليان شكل



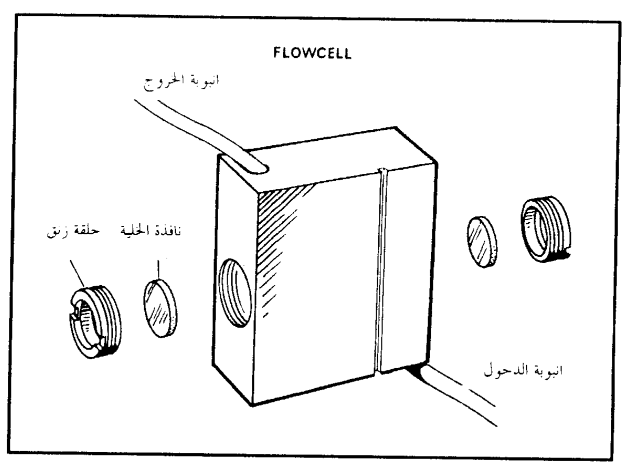
شكل (٤٢٩)
ملف التفاعل

١٣-الفوتوميتر
PHOTOMETER

ويتكـــون مـــن ٣ وحدات قياس ضوئى لكل منها خلية عينة خاصة يمر



فيها المحلول من فتحـــة ويخرج من فتحة وبهـــا ثلاث خلايا ضوئية من السليكا شكل (٤٣٠) الأولى تقيس عند طول موجى ٥٧٠ نـــانومتر ومساحة مرور الضـــوء فى المحلول ١٠مم والثانية مثـــل الاولى ولكـــن مساحة مرور الضـــوء ٥مم وهما يقيسان اللون



شكل(٤٣٠)
خلية القياس الضوئى

الازرق البنفسجى اما الثالثة فلقياس الطول الموجى ٤٤٠ نانومتر لقياس اللون البنى المصـــفر ومساحة مرور الضوء فيها ١٠مم .

١٤-المسجل REORDER

يسجل بثلاث نظم بثلاث الوان من الحبر لثلاث أقلام (أحمر واخضر واسود) يرســـم

على أسطوانه من الورق المقسم لوغاريتميا ،ويمكن التحكم فى ضبطة يدويا او مـــن وحـــدة البرمجة .

١٥-منظم المسحات على المسجل INTEGRATOR

وهو متصل بوحدة البرمجة ويمكن من خلالة ضبط سرعة المسجل أو المساحة التى يمثلها مربع ورق التسجيل . يسجل بثلاث نظم بثلاث الوان من الحبر لثلاث أقلام (أحمر واخضر واسود) يرسم على أسطوانه من الورق المقسم لوغاريتميا ،ويمكن التحكم فى ضبطة يدويا او من وحدة البرمجة .

١٦-دورة المياة الساخنة CIRCULATION BATH

شبكة من الانابيب تحمل الماء من سخان الغليان الذى يغلى فيه الكويل الى وحده ضبط درجه الحرارة حسب اشارة تأتى من وحده البرمجه لترسل الماء على درجة حرارة معينـــه الى جاكت عمود الفصل ، ويتم ضبط درجة حرارته برفعها عن طريق سحب المـــاء المغلـــى فى الكويل أو بارد من دورة الماء البارد المستخدم فى تبريد النهيدرين .

١٧- وحدة البرمجة PROGRAMME UNIT

وهى الوحدة المهيمنة على جميع اجزاء النظام التحليلى وتعمل اما يدويا او اتوماتيكيـــا شكل (٤٣١) ويتم من خلالها عن طريق مفاتيح خاصة التحكم فيما يلى:

١-اختيار نظام العمل (يدويا او اتوماتيكيا)
٢-مرور التيار (فتح وغلق الجهاز)
٣-التحكم فى الصمامات الدوارة لاختيار المحلول المنظم
٤-التحكم فى مضخة المنظم
٥-التحكم فى ايقاف الجهاز عند تعدى حد الامان
٦-موضح حدوث الخطأ

٧-اعادة التشغيل بعد التوقف واصلاح الخطأ

٨-التحكم فى مضخة النهيدرين

٩-التحكم فى المسجل

١٠-التحكم فى درجة الحرارة على عمود الفصل

١١-التحكم فى توقيت درجة الحرارة على عمود الفصل

١٢-موضح اعلان انتهاء تقدير العينة

١٣-موضح عن التحكم فى دورة المياة الساخنة

١٤-التحكم فى زمن مرور المنظم (A)

١٥-التحكم فى زمن مرور المنظم (B)

١٦-التحكم فى زمن مرور المنظم (C)

١٧-التحكم فى زمن مرور محلول الغسيل (Na OH)

١٨-التحكم فى زمن مرور المنظم (A) مرة اخرى لمعادلة العمود

فى حالة عمل الجهاز يدويا :جميع عمليات الجهاز يمكن التحكم فيها عن طريق مفاتيحها مباشرة وفى حالة عمل الجهاز اتوماتيكيا ، يضبط الجهاز على البرنامج وتدار المفاتيح على وضع الاتوماتيك وفى هذه الحالة لا يمكن التحكم اليدوى فى المفاتيح ولكنها تعمل تلقائيا ولا تفقد المفاتيح برمجتها الا بعد انتهاء تحليل العينة وظهور الضوء فى الموضح (١٢) للدلالة على انتهاء التحليل .

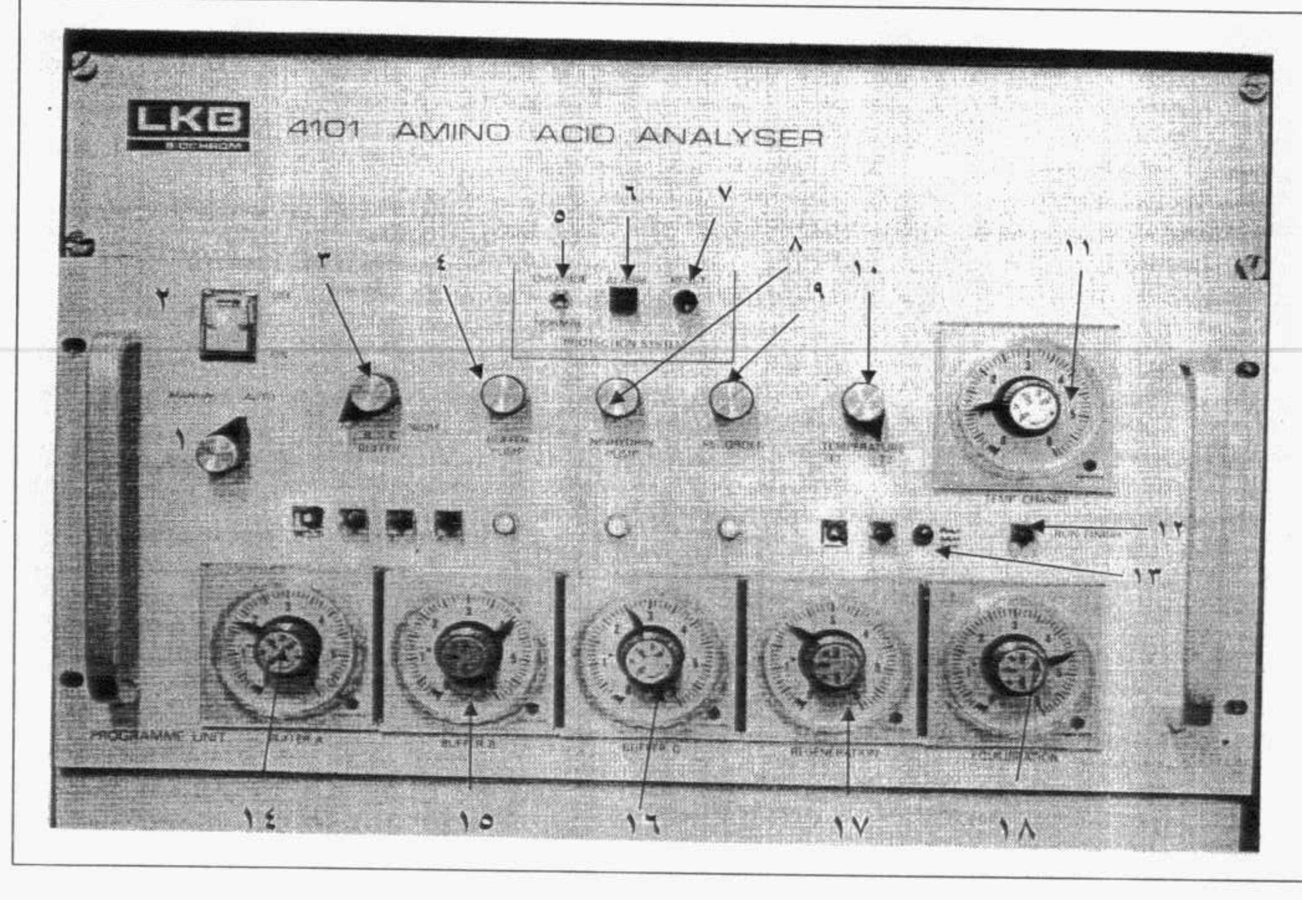
ووحدة التحكم والبرمجة ايضا تؤدى وظيفة الامان حيث يتوقف الجهاز وتظهر علامة على موضح الخطر فى حالة :

١-اذا حدث خلل فى سخان الكويل

٢-اذا ازدات او قلت درجة حرارة العمود عن الحد الموضح فى المبرمج

٣-اذا حدث خلل فى ثرموستات التحكم فى درجة حرارة ضابط حرارة الماء

شكل (٤٣١)
المظهر العام لوحدة البرمجة موضح عليها مفاتيح الضبط و التشغيل



اسماء الاجزاء كما هو موضح بالصورة

١- مفتاح اختيار العمل اليدوى او التلقائى
٢- مفتاح التشغيل
٣- مفتاح الصمامات الدوارة
٤- مفتاح مضخة المحاليل
٥- مفتاح جهاز الأمان
٦- لمبة الخطر
٧- مفتاح اعادة التشغيل
٨- مفتاح مضخة التتهيدرين
٩- مفتاح المسجل
١٠- مفتاح الموقت و ضابطه
١١- ضابط درجة الحرارة
١٢- لمبة انتهاء التحليل
١٣- موضح انضباط دورة الماء الساخن
١٤- موقت المحلول A
١٥- موقت المحلولB
١٦- موقت المحلول C
١٧- موقت الغسيل
١٨- موقت المعادلة

٤-اذا حدث خلل فى المصدر الضوئى للفوتوميتر (لمبات وحدات القياس الضوئى)

٥-تلف اى جزء من النظام الشبكى للانابيب بحيث يقل معدل التدفق اثناء العمل .


الملاحق

ملحق ١

الايونـــات الشـــائعة فى تفاعلات الكيميـــاء التحليلية

(١) ايونات احادية الشحنة (سالبة) :

Acetate	CH_3COO^-	خـــلات
Bicarbonate	HCO_3^-	بيكربونـات
Bromate	BrO_3^-	برومـــات
Chlorate	ClO_3^-	كلورات
Chloride	Cl^-	كلـــوريد
Chlorite	ClO_2^-	كلوريـــت
Cyanide	CN^-	ســــيانيد
Fluoride	F^-	فلوريـــــد
Formate	$HCOO^-$	فورمـــــات
Hydroxyl	OH^-	هيدروكسيل
hypo-Chlorite	ClO^-	هيبوكلوريت
Iodate	IO_3^-	يـــودات
Nitrate	NO_3^-	نتـــرات
Nitrite	NO_2^-	نتــــريت
per-Chlorate	ClO_4^-	بيركلـــورات
per-Manganate	MnO_4^-	بيرمنجنـــات
Bisulphate	HSO_4^-	بيكبريتات
acidic phathilate	$C_6H_4(COOH)COO^-$	فاثيلات حامضية

تابع ملحق (١) :

(٢) ايونات احادية الشحنة (موجبة) :

Ammonium	NH_4^+	امونيـــوم
Cuprous	Cu^+	نحاســـوز
Potassium	K^+	بوتاســـيوم
Sodium	Na^+	صـــوديوم
Hydrogen	H^+	ايدروجـــين

(٣) ايونات ثنائية الشحنة (سالبة) :

Carbonate	CO_3^{--}	كربونـــات
Chromate	CrO_4^{--}	كرومـــات
Dichromate	$Cr_2O_7^{--}$	بيكرومـــات
Oxalate	$C_2O_4^{--}$	اكســـلات
meta-Silicate	SiO_3^{--}	ميتاســـيلكات
Sulphate	SO_4^{--}	كبريتـــات
Sulphide	S^{--}	كبريتيـــد
Sulphite	SO_3^{--}	كبريتيـــت
thio-Sulphate	$S_2O_3^{--}$	ثيوســـلفات

(٤) ايونـــات ثنائية الشحنة (موجبة) :

Barium	Ba^{++}	بـــاريوم
Cadmium	Cd^{++}	كادميـــوم

تابع ملحق (١) :

Calcium	Ca^{++}	كالسيوم
Cobaltus	Co^{++}	كوبلتوز
Cupric	Cu^{++}	نحاسيك
Ferrous	Fe^{++}	حديدوز
Lead	Pb^{++}	رصاص
Magnesium	Mg^{++}	ماغنسيوم
Mabganese	Mn^{++}	منجنيز
Mercurous	Hg^{++}	زئبقوز
Nickel	Ni^{++}	نيكل

(٥) ايونات ثلاثية الشحنة (سالبة) :

Ferricyanide	$Fe(CN)_6^{---}$	حديدى سيانيد
Phosphate	PO_4^{---}	فوسفات

(٦) ايونات ثلاثية الشحنة (موجبة) :

Aluminum	Al^{+++}	الومنيوم
Antimony	Sb^{+++}	انتيمون
Chromic	Cr^{+++}	كروميك

(٧) ايونات رباعية الشحنة (سالبة) :

Ferrocyanide	$Fe(CN)_6^{----}$	حديدوسيانيد
ortho-Silicate	SiO_4^{----}	اورثوسيلكات

ملحق ٢

بعض العناصر الكيميائية وارقام تأكسدها فى حالاتها الاتحادية المختلفة

العنصر	الحالات الاتحادية		رقم التأكسد
منجنيز	برمنجنات	MnO_4^-	+7
	سابع اكسيد منجنيز	Mn_2O_7	+7
	حمض البرمنجنيك	$HMnO_4$	+7
	ايون المنجنات	MnO_4^{--}	+6
	حمض المنجنيك	H_2MnO_4	+6
	ثانى اكسيد المنجنيز	MnO_2	+4
	ايون منجنيت	MnO_3^{--}	+4
	ثالث اكسيد المنجنيز	Mn_2O_3	+3
	ايون المنجنيك	Mn^{+++}	+3
	ايون المنجنوز	Mn^{++}	+2
	معدن المنجنيز	Mn	0
الكروم	ثالث اكسيد الكروميوم	$Cr\ O_3$	+6
	ايون الكرومات	CrO_4^{--}	+6
	ايون البيكرومات	$Cr_2O_7^{--}$	+6
	اكسيد الكروميك	Cr_2O_3	+3
	ايون الكروميك	Cr^{++}	+3

تابع ملحق (٢) :

العنصر	الحالات الاتحادية		رقم التأكسد
	ايون الكروموز	Cr^{++}	+2
	معدن الكروميوم	Cr	0
الكبريت	ايون الكبريتات	SO_4^{--}	+6
	حمض الكبريتيك	H_2SO_4	+6
	ثالث اكسيد الكبريت	SO_3	+6
	ايون الكبريتيت	SO_3^{--}	+4
	حمض الكبريتوز	H_2SO_3	+4
	ثاني اكسيد الكبريت	SO_2	+4
	الكبريت	S	0
	ثاني كبريتيد الصوديوم	Na_2S_2	-1
	ايون الكبريتيد	S^{--}	-2
	كبريتيد الايدروجين	H_2S	-2
الازوت	حمض النيتريك	HNO_3	+5
	ايون نترات	NO_3^-	+5
	خامس اكسيد الازوت	N_2O_5	+5
	ثاني اكسيد الازوت	NO_2	+4
	رابع اكسيد الازوت	N_2O_4	+4
	ثالث اكسيد الازوت	N_2O_3	+3
	حمض النيتروز	HNO_2	+3

تابع ملحق (٢):

العنصر	الحالات الاتحادية		رقم التأكسد
	اكسيد النيتريك	NO	+2
	اكسيد النيتروز	N_2O	+1
	حمض هيبونيتروز	$H_2N_2O_2$	+1
	غاز الازوت	N_2	0
	ايدروكسيد الامين	NH_2OH	-1
	الهيدرازين	N_2H_4	-2
	ايون الامونيوم	NH_4^+	-3
	النشادر	NH_3	-3
الفوسفور	خامس اكسيد الفوسفور	P_2O_5	+5
	حمض الارثوفوسفوريك	H_3PO_4	+5
	ايون الفوسفات	PO_4^{---}	+5
	حمض الهيبوفسفوريك	$H_4P_2O_6$	+4
	ثالث اكسيد الفوسفور	P_2O_3	+3
	ايون الفوسفوروز	PO_3^{---}	+3
	حمض هيبوفوسفوروز	H_3PO_2	+1
	الفوسفور (الاحمر و الاصفر)	P_4	0
	فوسفين	PH_3	-3
	ايون الفوسفونيوم	PH_4^+	-3

تابع ملحق (٢) :

العنصر	الحالات الاتحادية		رقم التأكسد
الهالوجينات	حمض البيركلوريك	$HClO_4$	+7
	ايون ابيركلورات	ClO_4^-	+7
	ايون كلورات	ClO_3^-	+5
	ايون برومات	BrO_3^-	+5
	ايون يودات	IO_3^-	+5
	ايون كلوريت	ClO_2^-	+3
	ايون يوديت	IO_2^-	+3
	ايون هيبوكلوريت	ClO^-	+1
	ايون هيبوفلوريت	FO^-	+1
	ايون هيبوبروميت	BrO^-	+1
	ايون هيبويوديت	IO^-	+1
	غاز الكلور	Cl_2	0
	غاز الفلور	F_2	0
	غاز البروم	Br_2	0
	غاز اليود	I_2	0
	ايون كلوريد	Cl^-	-1
	حمض ايدروكلوريك	HCl	-1
	ايون فلوريد	F^-	-1
	ايون برميد	Br^-	-1
	ايون يوديد	I^-	-1

ملحق ٣

حاصل الاذابة للرواسب فى بعض العناصر

الراسب	نواتج التأين	حاصل الاذابة
ايدروكسيد الفضة	$(Ag^{+}) \times (OH^{-})$	2.0×10^{-8}
" الالومنيوم	$(Al^{+++}) \times (OH^{-})^{3}$	1.9×10^{-33}
" الكروميوم	$(Cr^{+++}) \times (OH^{-})^{3}$	5.4×10^{-31}
" النحاس	$(Cu^{++}) \times (OH^{-})^{2}$	5.6×10^{-20}
" الحديدوز	$(Fe^{++}) \times (OH^{-})^{2}$	4.8×10^{-16}
" الحديديك	$(Fe^{+++}) \times (OH^{-})^{3}$	3.8×10^{-38}
" الماغنسيوم	$(Mg^{++}) \times (OH^{-})^{2}$	5.0×10^{-12}
" المنجنيز	$(Mn^{++}) \times (OH^{-})^{2}$	4.0×10^{-14}
" النيكل	$(Ni^{++}) \times (OH^{-})^{2}$	6.3×10^{-16}
" الزنك	$(Zn^{++}) \times (OH^{-})^{2}$	1.0×10^{-17}
كبريتيد النحاسوز	$(Cu^{+})^{2} \times (S^{--})$	2.6×10^{-45}
" النحاسيك	$(Cu^{++}) \times (S^{--})$	8.5×10^{-45}
" الحديدوز	$(Fe^{++}) \times (S^{--})$	3.7×10^{-19}
كلوريد الفضة	$(Ag^{+}) \times (Cl^{-})$	1.6×10^{-10}
" الرصاص	$(Pb^{++}) \times (Cl^{-})^{2}$	2.4×10^{-4}
بروميد الفضة	$(Ag^{+}) \times (Br^{-})$	7.7×10^{-13}
يوديد الفضة	$(Ag^{+}) \times (I^{-})$	1.5×10^{-16}

تابع ملحق (٣) :

الراسب	نواتج التأين	حاصل الاذابة
كبريتات الفضة	$(Ag^+)^2 \times (SO_4^{--})$	7.7×10^{-5}
" الباريوم	$(Ba^{++}) \times (SO_4^{--})$	1.1×10^{-10}
" الكالسيوم	$(Ca^{++}) \times (SO_4^{--})$	6.1×10^{-5}
" الرصاص	$(Pb^{++}) \times (SO_4^{--})$	2.2×10^{-8}
" الزئبقوز	$(Hg^{++}) \times (SO_4^{--})$	6.3×10^{-7}
كربونات الفضة	$(Ag^+)^2 \times (CO_3^{--})$	6.1×10^{-12}
" الباريوم	$(Ba^{++}) \times (CO_3^{--})$	8.0×10^{-9}
" الكالسيوم	$(Ca^{++}) \times (CO_3^{--})$	4.8×10^{-9}
" الماغنسيوم	$(Mg^{++}) \times (CO_3^{--})$	1.0×10^{-5}
" الرصاص	$(Pb^{++}) \times (CO_3^{--})$	1.5×10^{-13}
اكسلات الباريوم	$(Ba^{++}) \times (C_2O_4^{--})$	1.6×10^{-7}
" الكالسيوم	$(Ca^{++}) \times (C_2O_4^{--})$	2.6×10^{-9}
" الماغنسيوم	$(Mg^{++}) \times (C_2O_4^{--})$	8.6×10^{-5}
" الرصاص	$(Pb^{++}) \times (C_2O_4^{--})$	3.2×10^{-11}
" الزنك	$(Zn^{++}) \times (C_2O_4^{--})$	7.5×10^{-9}
كرومات الفضة	$(Ag^+)^2 \times (CrO_4^{--})$	9.0×10^{-12}
" الباريوم	$(Ba^{++}) \times (CrO_4^{--})$	2.4×10^{-10}
" الرصاص	$(Pb^{++}) \times (CrO_4^{--})$	1.8×10^{-14}
فوسفات الفضة	$(Ag^+)^3 \times (PO_4^{---})$	1.8×10^{-18}
ثيوسيانات الفضة	$(Ag^+) \times (CNS)^-$	1.16×10^{-12}

ملحق ٤

الاوزان الذرية للعناصر

الوزن الذرى	الرمز		الاسم
26.98	Al	Aluminum	الومنيوم
121.76	Sb	Antimony	انتيمون
74.91	As	Arsenic	زرنيخ
137.36	Ba	Barium	باريوم
209.00	Bi	Bismuth	بزموت
10.82	B	Boron	بورن
79.92	Br	Bromine	بروم
112.41	Cd	Cadmium	كادميوم
132.91	Cs	Casium	سيزيوم
40.08	Ca	Calcium	كالسيوم
12.01	C	Carbon	كربون
35.46	Cl	Chlorine	كلور
58.94	Co	Cobalt	كوبلت
63.54	Cu	Copper	نحاس
19.00	F	Fluorine	فلور
197.00	Au	Gold	ذهب
1.01	H	Hydrogen	ايدروجين
126.91	I	Iodine	يود

تابع ملحق (٢) :

الاســـــــــــم		الرمز	الوزن الذرى
حـــــديد	Iron	Fe	55.85
رصـــاص	Lead	Pb	207.21
ليثيـــوم	Lithium	Li	6.94
ماغنسيوم	Magnesium	Mg	24.32
منجنيـــز	Manganese	Mn	54.94
زئبـــق	Mercury	Hg	200.61
موليبدنيوم	Molybodenium	Mo	95.95
نيكـــل	Nickel	Ni	58.71
نيتروجين (ازوت)	Nitrogen	N	14.01
اكسـجين	Oxygen	O	16.00
بلاديـــوم	Palladium	Pd	106.40
فوسفور	Phosphorus	P	30.98
بلاتيـــن	Platinium	Pt	195.09
بوتاسيـــوم	Potassium	K	39.10
راديـــوم	Radium	Ra	226.05
سيلنيـــوم	Selenium	Se	78.96
ســـيلكون	Silicon	Si	28.09
فضـــة	Silver	Ag	107.88
صـــوديوم	Sodium	Na	22.99
سترانشيوم	Strontium	Sr	87.63
كبريـــت	Sulpher	S	32.07

تابع ملحق (٣):

الاسم		الرمز	الوزن الذرى
قصدير	Tin	Sn	118.70
تيتانيوم	Titanium	Ti	47.90
تنجستين	Tungsten	W	183.86
يورانيوم	Uranium	U	238.07
فانديوم	Vandium	V	50.95
زنك (خارصين)	Zinc	Zn	65.38
كروم	Chrmium	Cr	52.01

ملحق ٥

مواصفات الاحماض غير العضوية التى تستخدم فى عمل محاليل
التحليلات الكمية الحجمية
(عبواتها المركزة النقية)

الاســـم		الرمـــز	العيارية	التركيـز	الكثافة
حمض الخليك	Acetic acid	CH_3COOH	١٧٫٤	٩٩٫٥	١٫٠٥ (٥٨)*
حمض الايد روكلوريك	Hydrochloric acid	HCl	١١٫٣	٣٥	١٫١٨ (٨٩)*
			١٢٫٠	٣٧	١٫١٩ (٨٤)*
حمض النيتريـــك	Nitric acid	HNO_3	١٥٫٨	٧٠	١٫٤٢ (٦٣)*
حمض الارثوفوسفوريك	ortho-Phosphoric acid	H_3PO_4	٤٤٫٢	٨٥	١٫٧٠ (٢٣)*
حمض الكبريتيـــك	Sulphoric acid	H_2SO_4	٣٦٫٠	٩٦	١٫٨٤ (٢٨)*
			٣٧٫٢	٩٨	١٫٨٦ (٢٧)*

( )* الحجم من الحمض المركز الذى يخفف الى لتر واحد للحصول على محلول عيارى تقريبى من الحمض.

ملحوظة هامة : تأكد من هذه البيانات على زجاجة الحمض المسجلة بمعرفة شركة الكيماويات المنتجة واعد حساباتك على ضوء ما هو موضح عليها.

ملحق ٦

المحاليل المشبعة من بعض المواد الكيماوية

الاسم	الرمز	كل ١ لتر مشبع يحتوي جم من المادة	مل ماء مقطر
كلوريد امونيوم	NH_4Cl	٢٩١	٧٨٤
نترات امونيوم	NH_4NO_3	٨٦٣	٤٤٩
اكسلات امونيوم	$(NH_4)_2C_2O_4 - H_2O$	٤٨	٩٨٢
كبريتات امونيوم	$(NH_4)_2SO_4$	٥٣٥	٧٠٨
كلوريد باريوم	$BaCl_2 - 2H_2O$	٣٩٨	٨٩٢
ايدروكسيد باريوم	$Ba(OH)_2$	٣٩	٩٩٨
ايدروكسيد باريوم متبلور	$Ba(OH)_2 - 8H_2O$	٧٢	٩٦٥
ايدروكسيد كالسيوم	$Ca(OH)_2$	١ر٦	١٠٠٠
كلوريد الزئبقيك	$HgCl_2$	٦٤	٩٨٦
كلوريد بوتاسيوم	KCl	٢٩٨	٨٧٦
كرومات بوتاسيوم	K_2CrO_4	٥٨٣	٨٥٨
بيكرومات بوتاسيوم	$K_2Cr_2O_7$	١١٥	٩٦٢
ايدروكسيد بوتاسيوم	KOH	٨١٣	٧٢٧
كربونات صوديوم	Na_2CO_3	٢٠٩	٨٦٩
كربونات صوديوم متبلورة	$Na_2CO_3 - 10H_2O$	٥٦٣	٥١٥
كلوريد الصوديوم	$NaCl$	٣١٦	٨٨١
ايدروكسيد الصوديوم	$NaOH$	٨٠٣	٧٣٦
حمض البوريك	H_3BO_3	٤٠	٩٩٨

ملحق(7)

تحضير

بعض المحاليل الهامة

(1)
Methyl Red indicator
0.5%

الحجــم : 100مل
الضبــط : (w / v %) نسبة مئوية وزن فى حجم .
ملاحظات : يحفظ الزائد فى الثلاجة .
الأدوات : 1 دورق مخروطى 250 مل " يفضل ان يكون بغطاء "
1 مخبار مدرج 100 مل ، زجاجة ساعة - ميزان حساس.

التحضير

1- يوزن 0.5000 جرام من Methyl Red فى زجاجة الساعة - وتوضع الكمية فى الدورق المخروطى.
2- يضاف اليها 100 مل كحول اثيلى Ethyl alcohol 95% .
3- يرج جيدا حتى تمام الذوبان.

ملحوظة:

فى حالة عدم وجود كحول ايثيلى 95% . خذ 95 مل من الكحول الايثيلى المطلق Absolute فى المخبار ثم اكمل المخبار الى 100 مل بالماء المقطر.

(2)
Methyl Orange indicator

الحجــم : 100مل
الضبــط : (w / v %) نسبة مئوية وزن فى حجم .
الأدوات : 1 دورق مخروطى 250 مل " يفضل ان يكون بغطاء "
1 مخبار مدرج 100 مل ، زجاجة ساعة - ميزان حساس.

التحضير

1- يوزن 0.0350 جرام من Methyl orange فى زجاجة ساعة - وتوضع فى الدورق المخروطى
2- يضاف اليها 100 مل ماء مقطر بواسطة المخبار
3- يرج جيدا حتى تمام الذوبان

(3)
Phenolphthalein indicator

الحجـــم : 100مل
الضبـــط : (% w / v) نسبة مئوية وزن فى حجم .
ملاحـــظات : يحفظ الذائد فى ثلاجة
الأدوات : 1 دورق مخروطى 250 مل " يفضل ان يكون بغطاء "
1 مخبار مدرج 100 مل ، زجاجة ساعة - ميزان حساس.

التحضير:

1- يوزن 0.5000 جرام من Phenolphthalein فى زجاجة ساعة وتوضع فى الدورق المخروطى
2- يضاف اليها 100 مل كحول ايثيلى Ethyl alcohol 95 %
3- يرج جيدا حتى تمام الذوبان.

ملحوظة:

فى حالة عدم وجود (95% كحول ايثيلى) يمكن استخدام الكحول الايثيلى المطلق Absolute كما هو.فى محلول رقم (1).

(4)
Mixture indicator Methyl Red - Methyl Blue

الحجـــم : 100مل
ملاحظات : لا يحفظ فى ثلاجة ويحكم غطاء الزجاجية بالبارافيلم
الأدوات : 2 دورق مخروطى 250 مل - 1 مخبار مدرج 100 مل زجاجة ساعة - ميزان حساس.

التحضير:
1- يوزن 0.1000 جرام Methyl Red فى زجاجة ساعة وتوضع فى دورق مخروطى
2- يوزن 0.0500 جرام Methyline Blue فى زجاجة ساعة اخرى فى دورق مخروطى (ب)
3- يضاف الى كل دورق 50 مل كحول ايثيلى Ethyl alcohol 95% وترج جيدا
4- بعد تمام الذوبان يخلط أحد المحلولين على الأخر

ملحوظة:
فى حالة عدم توفير الكحول الايثيلى 95% يحضر كالاتى
1- يؤخذ 95 مل كحول ايثيلى مطلق Absolute فى الخيار وتكمل بالماء المقطر الى 100 مل
2- يوضع فى كل دورق مخروطى 50 مل من المخبار
3- يوزن كل دليل فى زجاجة ساعة ويضاف الى الدورق المخروطى ثم يرج حتى الذوبان
4- يخلط المحلولين فى دروق مخروطى واحد

(5)

Potassium hydrogen phathelate

C_6H_4 (COOH) CooK

0.1N (S)

الحجـــم : 1000مل

الضبــط : **Standard**

ملاحظات : Primary reagent (محلول قياسى أولى)

الأدوات : دورق معيارى 1000 مل معاير- قمع زجاجى زجاجة ساعة - ميزان حساس

التحضير:

1- يوزن فى زجاجة الساعة 20.4120 جرام من

Potassium hydrogen phathelate **C_6H_4 (COOH) CooK**

من ماركة موثوق بها درجة نقاوتها لا تقل عن (A .R) محكمة الغلق

2- ينقل الوزن كميا الى الدورق المعيارى باستخدام القمع الزجاجى وكمية مناسبة من الماء المقطر

3- يرج الدورق حتى تمام الذوبان ثم يكمل للعلامة ويغطى بالسداده بأحكام ثم يرج جيدا بقلبه رأسا على عقب فيما لا يقل عن 5 مرات وكذلك يرج المحلول عند كل استعمال .

(6)

Sodium Carbonate

$Na_2 Co_3$

1N(S)

الحجـــم : 1000مل

الضبـــط : **Standard**

ملاحظات : Primary reagent (محلول قياسى أولى)

الأدوات : دورق معيارى 1000مل معاير قمع زجاجى
زجاجة ساعة - علبة رطوبة زجاجة ساعة - ميزان
حساس - مجفف زجاجى - فرن تجفيف

التحضير

1- خذ كمية مناسبة حوالى 100 جرام من
$Na_2 Co_3$ Sodium carbonate (anhydrus) من ماركة موثوق بها درجة نقاوتها لا تقل عن (A. R) محكمة الغلق وضعها فى علبة الرطوبة ثم ضعها فى فرن تجفيف على درجة 120 مْ لمدة ساعة ثم اخرج علبة الرطوبة و غطها وضعها فى مجفف زجاجى حتى تبرد تماما .

2- زن منها (من عليه الرطوبة) 53.000 جرام على زجاجة ساعة وانقلها كميا الى الدورق المعيارى باستخدام القمح الزجاجى وكمية مناسبة من الماء المقطر

3- رج الدورق حتى تمام الذوبان ثم أكمل للعلامة و غطى بسدادته بإحكام ثم رج جيدا وقلبه راسيا على عقب فيما لا يقل من 5 مرات وكذلك رجه عند كل استعمال.

(7)
Sodium Oxalate
$Na_2 C_2 O_4$
1 N (S)

الحجـــم : 1000مل

الضبـــط : **Standard**

ملاحظات : Primary reagent (محلول قياسى أولى)

الأدوات : دورق معيارى 1000مل معاير - قمع زجاجى
زجاجة ساعة - علبة رطوبة زجاجة ساعة – ميزان حساس

التحضير

1- زن على زجاجة ساعة وزنه مقدارها 67.000 جرام من
Sodium oxalate ($Na_2 C_2 D_4$)
من ماركة موثوق بها درجة نقاوتها لا تقل عن (A . R) ممكنة الغلق

2- انقل الوزن كميا الى دورق المعيار باستخدام قمع زجاجى وكمية مناسبة من الماء المقطر

3- يرج الدورق حتى تام الذوبان ثم يكمل للعلامة ويغطى بالسدادة باحكام ثم يرج جيدا ، يغلق راسا على عقب فيما لا يقل عن 5 مرات وكذلك يرج عند كل استعمال.

(8)

Sodium Oxalate

$Na_2 C_2 O_4$

0.1 N (S)

الحجـــم : 1000مل

الضبـــط : **Standard**

ملاحظات : Primary reagent (محلول قياسى أولى)

يمكن ان يحل محله المحلول رقم (9)

الأدوات : دورق معيارى 1000مل معاير قمع زجاجى

زجاجة ساعة - ميزان حساس

التحضير

1- وزن على زجاجة ساعة وزنه مقدارها 6.7000 جرام من

Sodium Oxalate **$Na_2 C_2 O_4$**

من ماركة موثوق بها درجة نقاوتها لا تقل عن (A . R) محكمة الغلق

2- يرج الدورق حتى تمام الذوبان ثم يكمل للعلامة ويغطى بسدادة بإحكام ثم يرج جيدا بقلبه رأسا على عقب حتى لا يقل عن خمس مرات وكذلك يرج المحلول عند كل استعمال.

(9)
Potassium Oxalate
$K_2 C_2 O_4$
0.1 N (S)

الحجــــم	:	1000مل
الضبـــط	:	**Standard**
ملاحظات	:	Primary reagent (محلول قياسى أولى) يمكن ان يحل محل المحلول رقم (8)
الأدوات	:	دورق معيارى 1000مل معاير قمع زجاجى زجاجة ساعة - ميزان

التحضير

1- وزن على زجاجة ساعة وزنه مقدارها .8.3100 جرام من
Potassium Oxalate $K_2 C_2 O_4$
من ماركة موثوق بها درجة نقاوتها لا تقل عن (A . R) محكمة الغلق

2- انقل الوزن كميا الى دورق معيارى باستخدام قمع زجاجى كمية قياسه من الماء المقطر

3-- يرج الدورق حتى تمام الذوبان ثم يكمل للعلامة ويغطى بسدادة بإحكام ثم يرج جيدا بقلبه رأسا على عقب حتى لا يقل عن خمس مرات وكذلك يرج المحلول عند كل استعمال .

(10)
Sodium Hydroxide
$NaOH$
0.1 N

الحجـــم : 2000 مل
الضبـــط : تقـــريبـــى
ملاحظات : ـــــــ
الأدوات : دورق مخروطى 2000مل ورق ترشيح أو زجاجة ساعة - ميزان - مخبار 500 مل أو 1000مل

التحضير

1- يوزن بالتقريب 8.1000 من Sodium Hydroxide نقاوة Pure على زجاجة ساعة أو ورق ترشيح معلوم الوزن
2- 500 مل ماء مقطر فى الدورق المخروطى باستخدام المخبار ثم اضف الوزنه اليه ورج حتى تمام الذوبان
3- عند تمام الذوبان اضف 1500 مل ماء مقطر اليه ورج جيدا

(11)

Sodium Hydroxide

Na OH

0.1N(S)

الحجـــم : 2000 مل

الضبـــط : **قياسى Standard**

ملاحظات : (محلول قياسى ثانوى)

الأدوات : سحاحة ميكرومترية - ماصة قياسية معايرة 10 مل - دورق مخروطى 50 مل- دورق مخروطى 2000 مل دورق معيارى 1000مل ، 500 مل ، 250 مل ، 100مل ، 50مل - وماصات قياسية وماصات مدرجة مختلفة الاحجام.

التحضير

الطريق الاولى : المعايرة مع فاثيلات البوتاسيوم

1- اغسل سحاحة ميكرومترية بالماء المقطر ثم بكمية مناسبة من محلول Potassium Phathelate محلول رقم (5) ثم املاها به واضبطها على صفر التدريج

2- اغسل ماصة قياسية سعة 10 مل بالماء المقطر ثم بمحلول ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (10) ثم انقل منه 10 مل الى دورق مخروطى 50 مل

3- ضع على الدورق نقطتين أو ثلاث من دليل الفينول فيثالين محلول رقم (3) يتكون لون قرنفلى

4- عاير من السحاحة حتى زوال اللون وسجل حجم الفاثيلات المستخدم

5- كرر هذا العمل عدة مرات واحسب متوسط حجم الفاثيلات المستخدم فى المرات المختلفة (ح)

6- احسب قوة محلول ايدروكسيد الصوديوم (ق) حيث : ق = ح ÷ 100

7- احسب الحجم ($ح_2$) المطلوب من ايدروكسيد الصوديوم لتكوين 2 لتر من المحلول المطلوب $ح_2$= 200 ÷ ق أو 200 ×100 ÷ ح

8- خذ هذا الحجم من ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (10) باستخدام ادوات القياس الحجمية المعيارية المناسبة وانتقلها الى الدورق المخروطى (2 لتر) مع ملاحظة ان تغسل جميع هذه الادوات الحجمية قبل الاستعمال مباشرة بالمحلول المقاس

9- انقل الماء المقطر باستخدام ادوات القياس الحجمية المعيارية المناسبة بما

يكمل الحجم الى 2 لتر أى :
حجم الماء المقطر المطلوب = 2000 – $ح_2$ = $ح_3$ بالميليلتر

الطريقة الثانية : المعايرة مع حمض الايدروكلوريك
كرر نفس الخطوات السابقة مع استخدام محلول حمض الايدروكلوريك
(s) 0.1N محلول رقم (16) بدلا من فاثيلات البوتاسيوم واكمل الخطوات كما فى الطريقة السابقة تماما .

مثال حسابى
نفرض ان متوسط حجم الفاثيلات المستخدم كان 11.6 مل
∴ قوة ايدروكسيد (ق) = 11.6 ÷ 100 = 0.116
الحجم المطلوب ($ح_2$) = 200 ÷ 0.116 = 1724.1 مل
أو = 20000 ÷ 11.6 = 1724.1 مل

استخدام لنقل هذا الحجم دورق معيارى سعة 1000مل ، 500مل ، 250مل ماصة نقل 25 مل ، وماصة مدرجة اغسل هذه الادوات الستة بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من المحلول المقاس

املاء الدورق المعيارى	1000 مل
و الدورق المعيارى	500 مل
واملاء الدورق المعيارى	250 مل
	1750 مل
خذ من أحد الدوارق ملئ الماصة القياسية	25
خذ ايضا 0.9 مل بالماصة المدرجة	0.9
	1724.1

حجم الماء المقطر المطلوب = 2000 - 1724.1 = 275.9

ملئ دورق معيارى	250 مل
ماصة نقل	25 مل
0.9 بالماصة المدرجة	0.9 مل
	275.9 مل

يمكن استخدام الماصة فى ضبط الحجم فى الدورق المعيارى على ان تكون مغسولة بالمحلول .

(12)
Sodium Hydroxide
Na OH
40%

الحجـــم : 2000 مل

الأدوات : دورق مخروطى 2000 مل يفضل ان يكون مدرج
كأس 1000مل - مخبار مدرج 500 مل

التحضير:

1- اوزن 800 جرام من Sodium Hydroxide فى كأس زجاجى على الميزان عادى

2- اذا كان الدورق المخروطى غير مدرج ضع فيه بواسطة المخبار 2000 مل ثم ضع علامة عند سطح السائل ، ثم افرغه من الماء

3- انقل الماء المقطر من الدورق المخروطى والقى فيه حوالى نصفه

4- اضف ايدروكسيد الصوديوم من الكأس مع تقلب المستمر حتى تمام الذوبان واضف الماء المقطر اذا لزم الامر بحيث لا تتعدى العلامة

5- اتركه حتى يبرد تماما ثم اكمل بالماء المقطر الى العلامة ورجه جيدا

(13)
Sodium hydroxide
Na OH 5% (S)

الحجـــم : 2000 مل
الضبـــط : قياسى Standard عيارية (S) N 1.25
ملاحظات : يستخدم فى تقدير الألياف
الأدوات : دورق مخروطى 2000مل زجاجة ساعة - ميزان حساس وللضبط دوارق معيارية وماصات مختلفة الاحجام وسحاحة ميكرومترية - دورق مخروطى

التحضير

1- اوزن 101 جرام من أيدروكسيد الصوديوم النقى وضعها فى الدورق المخروطى ثم اضف كمية مناسبة من الماء المقطر ورج حتى اتمام الذوبان واكمل الى الحجم 2000

ملحوظة : هذا المحلول عيارية يجب ان تكون 1.25بالضبط ويمكن الضبط باستخدام محلول فاثيلات البوتاسيوم القياسية محلول رقم (5)

الضبط :

1. املاء سحاحة بمحلول فاثيلات البوتاسيوم محلول رقم (5) واضبطها عند صفر التدريج.
2. ضع 10 مل ماء مقطر فى دورق مخروطى 50 مل واضف اليه 1 مل من محلول ايدروكسيد الصوديوم المحضروذلك بواسطة ماصة نقل 10 مل وضع 3 نقط من محلول فينول فيثالين محلول رقم (3) يتكون لون قرنفلى.
3. عاير محلول الفاثيلات حتى زوال اللون وكرر العمل عدة مرات مع تسجيل القراءة واحسب متوسط القراءات (ح).
4. احسب قوة المحلول ق حيث : ق = ح ÷ 10 اذا كانت القوة اكبر من 1.25
5. يحسب الحجم الذي يكمل اليه المحلول كما فى المثال الحسابى التالى:

لنفرض ان متوسط حجم الفاثيلات كان 13.1

∴ ق = ح ÷ 10 = 1.31 أى اكبر من القوة المطلوبة

∴ الحجم المطلوب الوصول اليه (ح) = 2000 × 1.31 ÷ 1.25 = 2096

الحجم المطلوب إضـــــافته = 2096 - 2000 = 96

6- انقل محتويات الدورق المخروطى الى الزجاجة واضف الى الدورق

المخروطى 96 مل مقطر باستخدام مخبار مدرج 100 مل ورج ثم اضفها الى الزجاجة ورج الزجاجة جيدا ويمكن اعادة الخطوات السابقة مع المحلول للتأكد من تام ضبط .

ملحوظة: اذا كانت قوة المحلول اقل من 1.25 عيارى اضف كمية مناسبة من ايدروكسيد الصوديوم النقى لزيادة التركيز قليلا ثم اجرى عملية الضبط والحساب.

(14)
Hydrochloric Acid
HCl
N1

الحجــــم : 1000 مل

الضبـــط : تقريـــــبى

ملاحظات : ـــــــ

الأدوات : دورق مخروطى 1000مل
مخبار مدرج 100مل
مخبار مدرج 500 مل

التحضير

1- اضف فى دروق مخروطى 900 مل ماء مقطر باستخدام المخبار المدرج 500مل واضف اليها 100 مل من حمض الايدروكلوريك العيارى محلول رقم (16) ورج جيدا

ملاحظة :

- تضاعف هذه الحجوم فى حالة الحصول على محلول 2000مل وتضاف الى دورق مخروطى 2000 مل او فى الزجاجة مباشرة .
- يجب ان يكون الحمض المركز المستخدم كثافته 1.19 وتركيزه 37 %

(15)
Hydrochloric Acid
HCl (N1)S

الحجـــم : 2000مل
الضبـــط : قياسى Standard
ملاحظات : محلول قياسى ثانوى
الأدوات : سحاحة ميكرومترية - ماصة قياسية معيارية 10 مل
دورق مخروطى 50 مل ، دورق مخروطى 2000 مل
وماصات قياسية ودرجة مختلفة الاحجام

التحضير

الطريقة الاولى : المعايرة مع ايدروكسيد الصوديوم

1- حضر 2000مل من المحلول رقم (14) فى دورق مخروطى

2- اغسل سحاحة ميكرومترية بالماء المقطر ثم بكمية قياسية من المحلول المحضر رقم (14) ثم املأها به واضبطها على صفر التدريج

3- اغسل ماصة قياسية سعة 10 مل بالماء المقطر ثم محلول ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (10) Sodium hydroxide 0.1 N CS ثم انقل منه 10 مل الى دورق مخروطى 50 مل

4- ضع على الدورق نقتطين او ثلاثة من دليل الفينول فيثالين محلول رقم (3) يتكون لون قرنفلى

5- عاير من السحاحة حتى زوال اللون وسجل حجم الحمص المسنخدم

6- كرر هذا العمل عدة مرات واحسب متوسط حجم الحمض المستخدم

7- احسب قوة الحمض ق حيث ق = 1 ÷ $ح_1$

8- احسب الحجم ($ح_2$) المطلوب من الحمض لتكوين 2 لتر من المحلول المطلوب حيث : $ح_2$ = 200 × $ح_1$ أو = 200 ÷ ق

9- خذ هذا الحجم من حمض الايدروكلوريك محلول رقم (14) المستخدم بادوات القياس الحجمية المعيارية المناسبة وانقلها الى دورق مخروطى (2 لتر) مع ملاحظة ان تغسل جميع هذه الادوات الحجمية قبل الاستعمال مباشرة بالمحلول المقاس

10 - انقل الماء المقطر باستخدام ادوات قياس الحجم المعيارية المناسبة بما يكمل الحجم الى 2000 مل أى : حجم الماء المطلوب = 2000 – (ح)بالمليمتر

مثال: حسابى

نفرض ان الحجم المستخدم من حمض ح = 9.48 مل

قوة الحمض = 1 ÷ 9.48 = 0.105485

الحجم المطلوب من حمض (ح) = 200 × ح = 200 × 9.48 = 1896 مل

أو = 200 ÷ ق = 200 ÷ 0.105485 = 1896 مل

استخدام لنقل هذا الحجم دورق معيارى 1000مل 500 مل 250مل 100 مل وماصة نقل 20 مل وماصة مدرجة 10 مل اغسل هذه الادوات بالماء المقطر ثم بمحلول الحمض المقاس

املاء الدورق المعيارى 1000 مل

املاء الدورق المعيارى 500 مل

املاء الدورق المعيارى 250مل

املاء الدورق المعيارى 100مل

خذ مرتين بالماصة 20 مل 40 مل

خذ 6 مل بالماصة 6 مل

1896مل

حجم الماء المقطر اللازم = 2000 - 1896 = 104 مل

خذ هذا الحجم من الماء المقطر بالدورق المعيارى - 100مل

وبالماصة المدرجة 4 مل

---

104 مل

يمكن استخدام الماصة فى ضبط الحجم فى الدورق المعيارى على ان تكون مغسولة بالمحلول

الطريقة الثانية : المعايرة مع كربونات الصوديوم

الادوات كما فى الطريقة السابقة

الخطوات :

1- اغسل السحاحة جيدا ثم اغسلها بكمية قليلة من محلول الحمض ثم املأ السحاحة بقليل من الحمض واضبطها على صفر التدريج

2- اغسل ما صة نقل 10 مل بالماء المقطر ثم بالمحلول رقم (19) كربونات الصوديوم القياسية (S)N 0.1 ثم انقل بها 10 مل الى الدورق المخروطى

3- ضع على الدورق المخروطى 3 قطرات من دليل الفينول فيثالين محلول رقم (3) يتكون لون قرنفلى

4- نقط عليه من السحاحة حتى زوال اللون وسجل حجم الحمض المستخدم

5- ضع 3 نقط من دليل الميثيل البرتقالى محلول رقم (2) يتكون لون اصفر

6- اتم المعايرة حتى نقطة التعادل (ظهور اللون البرتقالى)

7- احسب الحجم المستخدم من الحمض مع الدليلين

8- كرر العملية عدة مرات واحصل على متوسط حجم الحمض مع الدليلين فى كل مرة

9- اكمل الحساب كما فى الطريقة الاولى .

(16)

Hydrochloric Acid

HCL

0.02 N (S)

الحجـــم : 2000 مل

الضبـــط : قياسى **Standard**

ملاحظات : ___________

الأدوات : دورق معيارى 1000مل

دورق معيارى 100مل

ماصة

التحضير

1- اغسل الدورق المعيارى 100مل بالماء المقطر ثم بكمية قليلة من المحلول رقم (15) Hhdiochloric acid 0.1 N (S) ثم املاء حتى العلامة و أضبط الحجم فى الدورق بالماصة بعد غسلها بكمية قليلة من المحلول

2- اضف هذا الحجم الى دورق معيارى 1000 مل ثم اعد ملؤه حتى العلامة واضف الى الدورق المعيارى بحيث يكون الحجم المنقول 200 مل

3- اكمل الدورق المعيارى 100مل بالماء المقطر حتى العلامة ورج جيدا

كرر نفس العمل مرتين للحصول على حجم 2000 مل.

(17)

Hydrochloric Acid

HCL

5 %

الحجم : 1000مل

الضبط : نسبة مئوية (V/W)

الأدوات : دورق مخروطى 1000مل ويفضل ان يكون مدرجا واذا لم يكن مدرجا توضع علامة عند حجم اللتر باستخدام مخبارمدرج 100مل

التحضير

1- ضع ماء مقطر فى الدورق المخروطى حتى منتصفه تقريبا
2- اضف اليه 50 مل من حمض الايدروكلوريك المركز كثافة (1.18 -1.19) باستخدام المخبار ثم رج جيدا
3- اكمل بالماء المقطر فى الدورق المخروطى حتى العلامة ورج المحلول .

(18)

Hydrochloric Acid
HCL
6N

الحجـــم : 1000 مل
الضبــط : تقريبى
ملاحظات : يستخدم لهضم البروتينات الى احماض امينية
الأدوات : 2 مخبار مدرج 500 مل احدهما جاف
دورق مخروطى 1000 مل

التحضير

1- انقل 500 مل ماء مقطر باستخدام المخبار الى الدورق المخروطى
2- انقل 500 مل من حمض الايدروكلوريك المركز كثافة (1.18 - 1.19) من ماركة موثوقة بالمخبار المدرج الجاف وضعها بحرص وببطء الى الماء المقطر فى الدورق المخروطى
3- انتظر حتى يبرد المحلول

(19)

Sodium Carbanate

$Na Co_3$

0.1 N (S)

الحجـــم : 1000 مل

الضبــط : **Standard**

ملاحظات : Primary reagent(محلول قياسى أولى)

الأدوات : دورق معيارى 1000مل معاير- دورق معيارى 100مل معاير

التحضير

1- اغسل الدورق المعيارى 100مل بالماء المقطر ثم بالمحلول العيارى من كريونات الصوديوم محلول رقم (6) ثم املأه حتى العلامة مستعينا بالماصة التى يجب غسلها بالمحلول قبل استعمالها

2- انقل هذا المحلول فى الدورق المعيارى ثم اكمل الى العلامة بالماء المقطر مع الرج.

(20)

Sulphoric Acid

H_2SO_4

5% (W/ V)

الحجـــم : 2000 مل

الضبــط : محسوب وزن فى حجم Standard عياريته 1.0204

ملاحظات : لتقدير الالياف الخام

الأدوات : دورق معيارى 1000مل - دورق مخروطى 2000مل
2 مخبار مدرج 5.0 مل احدهما جاف تماما
2 ماصة مدرجة 10 مل احدهما جافة تماما

التحضير

1- املأ الدورق المعيارى بالماء المقطر حتى العلامة ثم افرغه فى الدورق المخروطى.
2- خذ بالضبط بواسطة المخبار المدرج الجاف 50 مل من حمض الكبريتيك المركز من ماركة موثوق بها تركيزه 95 - 96% وكثافة 1.84 - 1.86 واضفها بحرص وببطء الى الدورق المخروطى.
3- خذ 7 مل بواسطة الماصة المدرجة الجافة فى حالة التركيز 95% او 6 مل فى حالة التركيز 96% او 6.5 مل فى حالة التركيز المحدد 95 - 96% وضفها الى محتويات الدورق المخروطى ورج محتوياته بحرص
4- املأ الدورق المعيارى مرة اخرى بالماء المقطر حتى العلامة واستبعد منه ما يعادل حجم كمية الحمض المضافه باستخدام المخبار الاخر والماصة الاخرى ثم اضف الباقى الى الدورق ورج .

ملحوظة : هذا المحلول يجب ان تكون عياريته 1.0204 بالضبط وفى حالة الشك فى بيانات العبوة أو الخطا فى طريقة التحضير يمكن التأكد من عياريته وضبطها باستخدام محلول ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (12)

بالطريقة التالية :

1- اغسل سحاحة نقية بمحلول الحمض ثم املأه به واضبطها على صفر التدريج
2- ضع 10 مل من ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (12) فى دورق مخروطى سعة 50 مل وضع 3 قطرات من الفينول فيثالين محلول رقم (3)

وعاير حتى زوال اللون وسجل حجم الحمض الذي يجب ان يكون 2.25 مل

3- اذا كان الحجم اكبر من 12.25 اضف الى محلول الحمض 1 مل من الحمض المركز ورج جيدا واعد عملية المعايرة واذا كان الحجم اقل من 12.25 وليكن ح ، احسب قوة الحمض ق حيث

ق = 12.5 ÷ ح   ومنها احسب

$$\text{الحجم المطلوب اخذه} = \frac{2000 \times 1.0204}{\text{ق}} \quad \text{او} = \frac{2000 \times 1.0204 \times \text{ح}}{12.5}$$

الحجم المطلوب =163.264 × ح

مثال حسابى

نفرض ان متوسط حجم الحمض كان 12.10 مل

∴ الحجم المطلوب لعمل 2 لتر ح = 163.264 × 12.1

= 1975.5 مل

$$\text{والحجم المطلوب لعمل لتر واحد} = \frac{1975.5}{2} = 987.75 \text{ مل}$$

$$\text{والحجم المطلوب لعمل } \tfrac{1}{2} \text{ لتر} = \frac{1975.5}{4} = 493.9 \text{ مل}$$

املى دورق معيارى 1 لتر ثم خذ منه بالماصة المدرجة 12.3 مل وضع بدلا منها ماء مقطر ورج جيدا ثم املئ دورق معيارى 500 مل ثم خذ منه 6.1 بالماصة المدرجة وضع بدلا منها ماء مقطر وهكذا .

(21)
Sulphoric Acid
$H_2 SO4$
1-8 (V-V)

الحجـــم : 900 مل
ملاحظات : تقدير هذا المحلول قوته حوالى 4N تقريبا
الأدوات : دورق مخروطى 1000 مل - مخبار مدرج 500 مخبار مدرج 100مل جاف

التحضير

1- ضع بواسطة المخبار المدرج (500 مل) حجم 800 مل ماء مقطر فى الدورق المخروطى
2- اضف بواسطة المخبار (100مل) الجاف 100مل حمض كبريتيك مركز وتكون الاضافة ببطء وحرص
3- انتظر حتى يبرد المحلول ثم ضعه فى زجاجة.

(22)

Sulphoric Acid

$H_2 SO_4$

1/12 N (S)

الحجــم : 1000مل

الضبــط : قياسى Standard

الأدوات : دورق معيارى 1 لتر

دورق معيارى 50 مل

ماصة 10 مل درجة

التحضير

خذ 81.7 مل من محلول حمض الكبريتيك (S) 5% محلول رقم (20) وضعها فى الدورق المعيارى 1 لتر كالاتى

ملىء دورق معيارى 50 مل

ملئ 3 مرات ماصة 10 30 مل

ملئ 1.7 مل بالماصة 1.7 مل

81.7 مل

اكمل بالماء المقطر حتى العلامة ورج

ملاحظة

يمكن تحضير هذا المحلول باضافة 125 مل من المحلول رقم (23) الى 875 مل ماء مقطر باستخدام المخبار او الدوارق المعيارية .

(23)

Sulphoric Acid

H_2SO_4

0.33 M (S)

الحجــم : 1000مل

الضبــط : قياسى Standard

الأدوات : دورق معيارى 100مل دورق معيارى 500مل ، ماصة مدرجة 10 مل

التحضير

خذ - 646.8 مل من محلول حمض الكبريتيك (S) 5% محلول رقم (20) وضعها فى الدورق المعيارى 1 لتر كالاتى

ملئ دورق معيارى 500 مل 500 مل

ملئ دورق معيارى 100 مل 100 مل

6.8 بواسطة الماصة المدرجة 6.8 مل

606.8 مل

(24)
Digestion Mixture

الوزن : 115جم
ملاحظات : مادة جافة
الأدوات : زجاجة ساعة - ميزان طاحونة خلاط أو هون صينى
التحضير
استخدام كل من المواد الكيميائية التالية وتاكد انها ناعمة جدا ومتجانسة وفى حالة عدم تجانسها أو نعومتها استخدام الخلاط أو اطحنها فى هون صينى حتى تمام النعومة ، وهى

كبريتات البوتاسيوم Potassium sulfate
كبريتات النحاس المائية Copper sulfate
مسحوق السيلينيوم Selenium

أوزن من كل منها على الترتيب السابق 100 جرام من الاول 10 جرام من الثانية ، 5 جرام من الثالثة
واخلطها جيدا على دورقة مصقولة كبيرة حتى تمام التجانس أو استخدام الهون الصينى أو الخلاط.

(25)

Boric Acid

$H_3 BO_3$

(Saturated)

الحجـــم : 1000مل

الضبــط : مشبع Saturated تركيزه 4%

ملاحظات : يحضر طازجا عند التحليل ولا يحزن اكثر من شهر

الأدوات : دورق مخروط 2000مل زجاجة ساعة - ميزان مدرج 500مل أو التر

التحضير

اوزن 40 جرام من حمض البورك النقى Pure Doric acid

ضعها فى الدورق المخروطى واضف اليها 1000مل بالمخبار المدرج ورج جيدا حتى تمام الذوبان

ملاحظة

قد يحتاج الذوبان ان تدفئة المحلول قليلا

(26)

Bicromate Cleaning Solution

الحجـــم : 4000 مل

الضبـــط : ___________

ملاحظات : محلول غسيل - مادة كاوية - تستخدم بحرص

الأدوات : دورق مخروط 2000مل

دورق مخروطى 1000مدرج او عليه علامة لتر

مخبار مدرج 1000مل ، كأس 250مل

التحضير

1- اوزن 100 جرام من بيكربونات البوتاسيوم

Potassium Bicromate K_2 C_2 O_7

2- ضع الوزن فى الدورق المخروطى 2000مل واضف اليها 1000مل ماء مقطر بالمخبار ورج حتى تمام الذوبان ودفئ قليلا اذا لازم الامر.

3- ضع 500 ماء مقطر فى الدورق المخروطى 1000مل واضف اليها حمض كبريتيك مركز حتى العلامة لتكمل 1 لتر

4- اضف محلول الحمض الى البيكرومات فى الدورق المخروطى واتركه حتى يبرد ثم افرغ محتوياته فى الجركن البالستيك 4 لتر .

5- كرر نفس العمل لعمل 2 لتر اخرى واضفها الى الجركن.

(27)

Potassium Permanganate

$K Mn O_4$

0.1N (S)

الحجـــم : 1000مل

الضبــط : Standard قياسى للمعايرة فى الوسط الحمضى

ملاحظات : هذه المادة تؤثر على المطاط وتتأثر قوتها ، فلا تستعمل مع أى مادة من المطاط

الأدوات : زجاجة ساعة - ميزان - كأس 600 مل

التحضير

1- ضع لتر ماء مقطر فى دورق مخروطى وضعه على النار حتى الغليان ثم اتركه يبرد

2- اوزن 3.5 جرام من برمنجنات البوتاسيوم وضعها فى الكاس

3- اضف اليها 100 مل من الماء المقطر الذي سبق غليه واترك الكأس حتى يسكن ثم افرغ السائل الرائق فى الزجاجة التى سوف يحفظ عليها

4- اضف 100 مل اخرى الى الراسب فى الكأس وحرك جيدا ثم اتركه يسكن واضف السائل الرائق وكرر ذلك حتى تستهلك كل كمية الماء المقطر

5- اضف المحلول فى زجاجة لمدة اسبوع على الاقل ثم افصل الرائق عن الراسب فى الدورق مخروطى ورشح الجزء الاخير

6- رج جيدا ثم اضبط عياريته بواسطة محلول اكسلات الصوديوم القياسية محلول رقم (7)

ضبط المحلول

الادوات : سحاحة ميكرومترية 3 دورق مخروط 100 مل
ماصة نقل 20 مل

الخطوات :

1- اغسل السحاحة بجزء من محلول البرمنجنات ثم أملأها واضبطها على صفر التدريج

2- ضع 20 مل من اكسلات الصوديوم القياسية محلول رقم (7) فى كل دورق مخروطى

3- اضف الى كل دورق مخروطى 10 مل من حمض الكبريتيك 4N محلول رقم (21)
4- سخن دورق واحد الى قبيل الغليان ثم اضف عليه من السحاحة وهو ساخن حتى تلون أخر نقطة من البرمنجنات المحلول باللون الاحمر الوردى الخفيف لا تزول بالتسخين الهين
5- سجل القراءة وكرر ذلك مع الدوارق الباقية واحسب متوسط القراءة ولتكن (ح)
6- احسب قوة البرمنجنات (ق) حيث

$$ق = \frac{2}{ح}$$

7- احسب الحجم الازم لتكوين لتر واحد عشر عيارى من الكترونات (7)

$$حيث = \frac{100}{ق_1} \quad أو \quad = 50 ح$$

8- خذ هذا الحجم قياسية واكمله الى لتر فى دورق معيارى

مثال حسابى

لنفرض ان متوسط حجم البرمنجنات (7) = 18.2 مل

$$\therefore \text{ قوة البرمنجنات } = \frac{2}{18.2} = 0.10989$$

$$\therefore \text{ الحجم المطلوب منها } = \frac{100}{0.10989} = 910 \text{ مل}$$

او = 50 × 18.2 = 910 مل

خذ هذا الحجم يملئ دوارق معيارية

ملئ دورق معيارى 500 مل
250 مل
100 مل
60 مل
910 مل

وانقلها على دورق معيارى 1 لتر واكمل الى العلامة .

(28)

Ammonium Oxalate

$(NH_4)_2C_2O_4$

(Saturated)

الحجـــم : 1000مل

الضبـــط : المحلول المشبع يحتوى على 48 جرام فى اللتر

ملاحظات : المادة المستعملة التى تحتوى على جزئ ماء تبللور

الأدوات : زجاجة ساعة - ميزان - دورق مخروطى 1 لتر مخبار مدرج 500 مل

التحضير

1- اضف 500 مل ماء مقطر الى الدورق الدورق المخروطى

2- زن على زجاجة ساعة 48 جرام من اكسلات الامونيوم المتبلورة **$(NH_4)_2CO_4 - H_2O$** وضعها فى الدورق المخروطى ورج جيدا حتى تمام الذوبان يمكن ان تدفئ المحلول قليلا اذا لزم الامر

ملحوظة

اذا كانت اكسلات الامونيوم ليست نقية جدا فيمكن ان يضاف الى لتر ماء مقطر فى الدورق المخروطى 2 لتر كمية زائدة من اكسلات الامونيوم من 100 جرام ثم الرج الجيد والترشيح.

(33)

Nitric Acid

HNO_3

(1- 4)

الحجـــم : 1000مل

الضبــط : تقريـــبى نسبة حجميه

ملاحظات : هذا المحلول عيارية 3.17 N تقريبا

الأدوات : دورق مخروطى 1 لتر - مخبار مدرج 1 لتر
مخبار مدرج 150 مل جاف

التحضير

1- اضف فى الدورق المخروطى 800 مل ماء مقطر باستخدام المخبار 1 لتر

2- اضف 200 مل حمض نيتريك مركز Nitric acid تركيز 70% كثافة 1.42 باستخدام المخبار المدرج 100 مل ورج جيدا واتركه حتى يبرد

(32)

Nitric Acid

HNO_3

2N

الحجـــم : 2000مل

الضبــط : تقريـــبى

الأدوات : دورق مخروطى 2 لتر عليه علامة لتحديد حجم 2 لتر
مخبار مدرج 100 لتر

التحضير

1- اضف كمية ماء مقطر الى منتصف الدورق المخروطى

2- اضيف اليها 250 مل حمض نيتريك Nitric acid تركيز 70 % كثافة 1.42 باستخدام المخبار المدرج

3- عندما يبرد المحلول اكمل الى العلامة بالماء المقطر ثم اتركه يبرد ثم اكمل للعلامة مرة اخرى.

(35)
Ammonium Nitrate
$NH_4\ NO_3$
(75%)

الحجــم : 1000مل
الضبــط : **نسبة مئوية وزنه فى حجم**
الأدوات : دورق مخروطى 1 لتر مدرج
قمع دورق ترشيح كأس – ميزان عادى

التحضير

1- اوزن 750 جرام من نترات الامونيوم فى كأس زجاجى وضعها فى الدورق المخروطى
2- اضف الماء المقطر اليها ورج . سوف تنخفض درجة حرارة المحلول جدا لدرجة التجميد اتركه عدة ساعات ثم اعد الرج او يمكن التدفئة على حمام مائى
3- عند تمام الذوبان اكمل للعلامة
4- اذا كان المحلول يحتوى على شوائب ظاهرة يمكن ترشيحه واستقبل المترشيح فى زجاجة الحفظ .

(36)
Ammonium molybdate
$(NH4)_2\ Mo\ O_4$
10 %

الحجــم : 1000مل
الضبــط : تعادل N 1 تقريبا
الأدوات : زجاجة ساعة – ميزان دورق مخروطى 1 لتر عليه علامة
التحضير :

1- زن 100 جرام من Ammonium molybdate $(NH_4)_2\ MO_4$ فى زجاجة الساعة وضعها فى الدورق المخروطى
2- اضف كمية قياسية من الماء المقطر ورج حتى تمام الذوبان ثم اكمل للعلامة

(37)

Potassium Nitrate

KNO_3

1%

الحجـــم : 2000مل

الضبــط : نسبة مئوية تقريبية

ملاحظات : ماء غسيل لتقدير الفوسفور

الأدوات : دورق مخروطى 2 لتر علية علامة - زجاجية ساعة

التحضير

زن 20 جرام من Potassium Nitrate وضعها فى الدورق ثم اضف كمية مناسبة من الماء المقطر ورج حتى تمام الذوبان ثم اكمل للعلامة.

(38)

Tungstic acid

H_2WO_4

الحجـــم : 500 مل

ملاحظات : يحضر عند التحليل مباشرة ويحفظ فى زجاجة بنية

الأدوات : دورق معيارى 500مل مخبار مدرج 50مل أو 100مل - ماصة

التحضير

1- اضف 50 مل من تنجيستات الصوديوم محلول رقم (39) الى الدورق المخروطى

3- وكذلك اضف اليها 50 مل من محلول حمض الكبريتك 0.33 M محلول رقم (23)

3- اضف نقطة من حمض الفوسفوريك ثم رج واكمل بالماء المقطر الى العلامة

(39)

Sodium Tungstate
Na2 WO4
10% (w/w)

الحجـــم : 1000مل
الضبــط : نسبة مئوية وزن فى وزن
الأدوات : زجاجة ساعة - ميزان - دورق مخروطى 1 لتر مخبار مدرج 1 لتر
التحضير

زن 100 جرام من $Na_2 WO_4 - 2H_2O$ Sodium tungstate
اضف اليها 900 مل ماء مقطر ثم رج جيدا حتى تمام الذوبان

ملاحظة :

هذا المحلول يجب ان يكون متعادلا مع الفينول فيثالين واذا لزم الامر يمكن معادلته بمحلول ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (9) او حمض كبريتيك محلول رقم (21)

الضبــط :

خذ 20 مل من المحلول المحضر بواسطة ماصة وضعه فى دورق مخروطى اضف 3 قطرات من الفينول الفيثالين اذا ظهر لون كان المحلول قلويا ضع عدد من القطرات من محلول حمض النيتريك رقم (21) حتى يزول اللون واحسب عدد النقط فيلزم للمحلول الكلى 2 مل لكل نقطة لزمت للتعادل
اذا لم يظهر اللون اضف نقطة واحدة من محلول ايدروكسيد الصوديوم محلول رقم (9) فاذا ظهر اللون كان المحلول متعادلا واذا لم يظهر استخدام فى اضافة المحلول نقطة نقطة وعد النقط حتى ظهور اللون
اذن يلزم للمحلول الكلى 2 مل لكل نقطة لزمت لتعادل

(40)
Phasphotungstate reagents

الحجـــم : 500 مل

الضبــط : ـــــ

ملاحظات : يحضر عند التحليل مباشرة – ويحفظ فى زجاجة بنية

الأدوات : دورق معيارى 500 مل – دورق مخروطى 1 لتر مخبار مدرج 500 مل زجاجة ساعة – ميزان

التحضير

1- اضف 400 مل ماء مقطر الى الدورق المخروطى
2- اضف اليها 50 جرام من Sodium tngstate ($N_2 Wo_4 - 2H_2O$) ورج حتى تمام الذوبان
3- اضف 40 مل من حمض الارثوفوسفوريك (كثافة 1.075 Orthophosphoric acid ورج لمدة ساعتين
4- انقل محتويات الدورق الى الدورق المعيارى واكمل للعلامة.

(41)
Phasphotungstate reagents
Dilute
(1-10)

الحجـــم : 1000مل

ملاحظات : يحفظ لمدة شهر فقط – يحضر قبل التحليل مباشرة ، ويحفظ فى زجاجة بنية

الأدوات : دورق معيارى 1 لتر مخبار مدرج 100 مل

التحضير

1- خذ من المحلول رقم (40) 100 مل بالمخبار ضعها فى الدورق المعيارى واكمل للعلامة بالماء المقطر

(42)

Glycine buffer

CH_2 NH_2 COOH

0.1M

الحجـــم : 2000مل

الضبـــط : قيـــاس

ملاحظات : يضبط PH على 9.3

الأدوات : زجاجة ساعة - ميزان دورق معيارى 1 لتر - قمع pH meter- دورق مخروطى 2 لتر

التحضير

1- زن 7.500 جرام جلايسين glycine انقلها كميا الى الدورق المعيارى بالماء المقطر ثم رج واكمل للعلامة

2- انقل محتويات الدورق المعيارى الى الدورق المخروطى وكرر العمل مرتين لتكوين 2 لتر واخلط جيدا

3- اغسل دورق مخروطى 100 مل بالماء المقطر ثم اضبط عند درجة pH عند9.3 فاذا قلت او زادت اضبط باستخدام ماصة يدخلها محلول حمض ايدروكلوريك رقم (16) او ايدروكسيد صوديوم محلول رقم (10)

(43)

Perchloric Acid (PCA)

$HClO_4$

10%

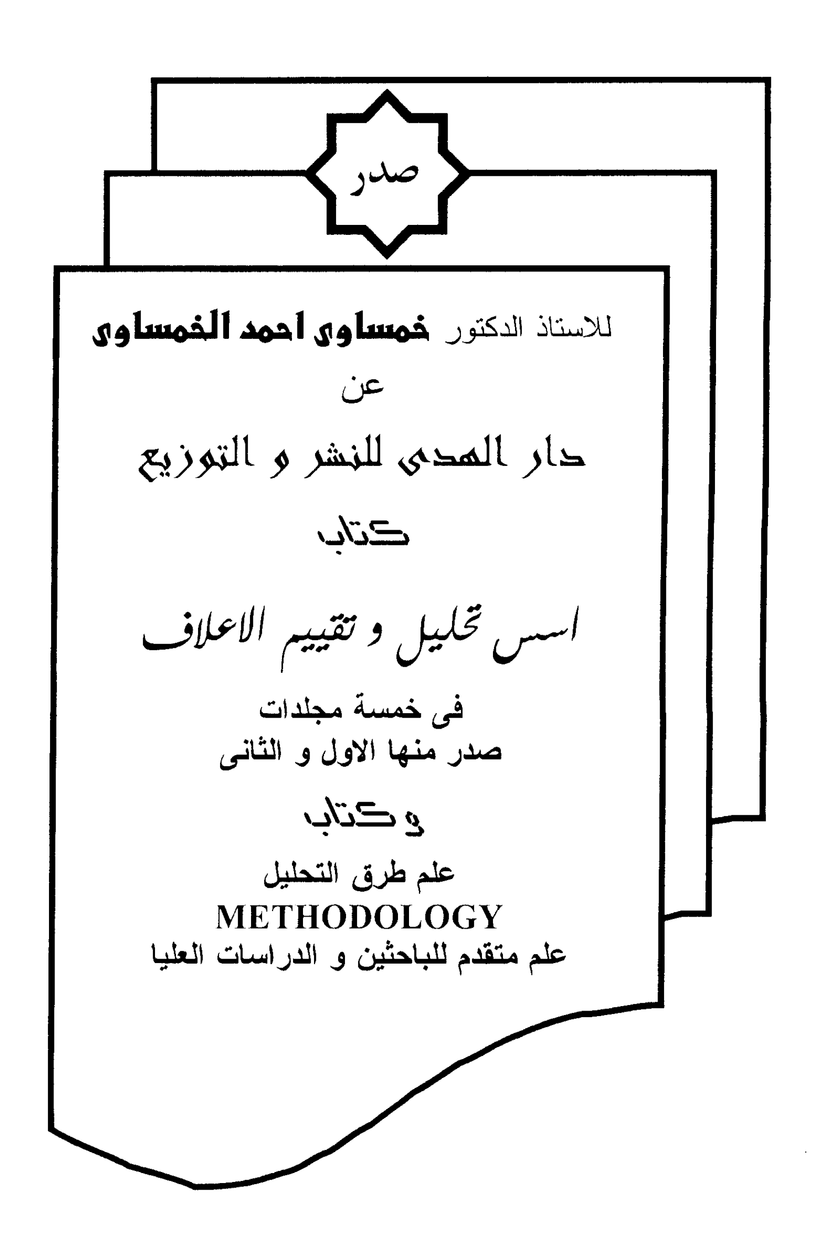
الحجـــم : 100مل

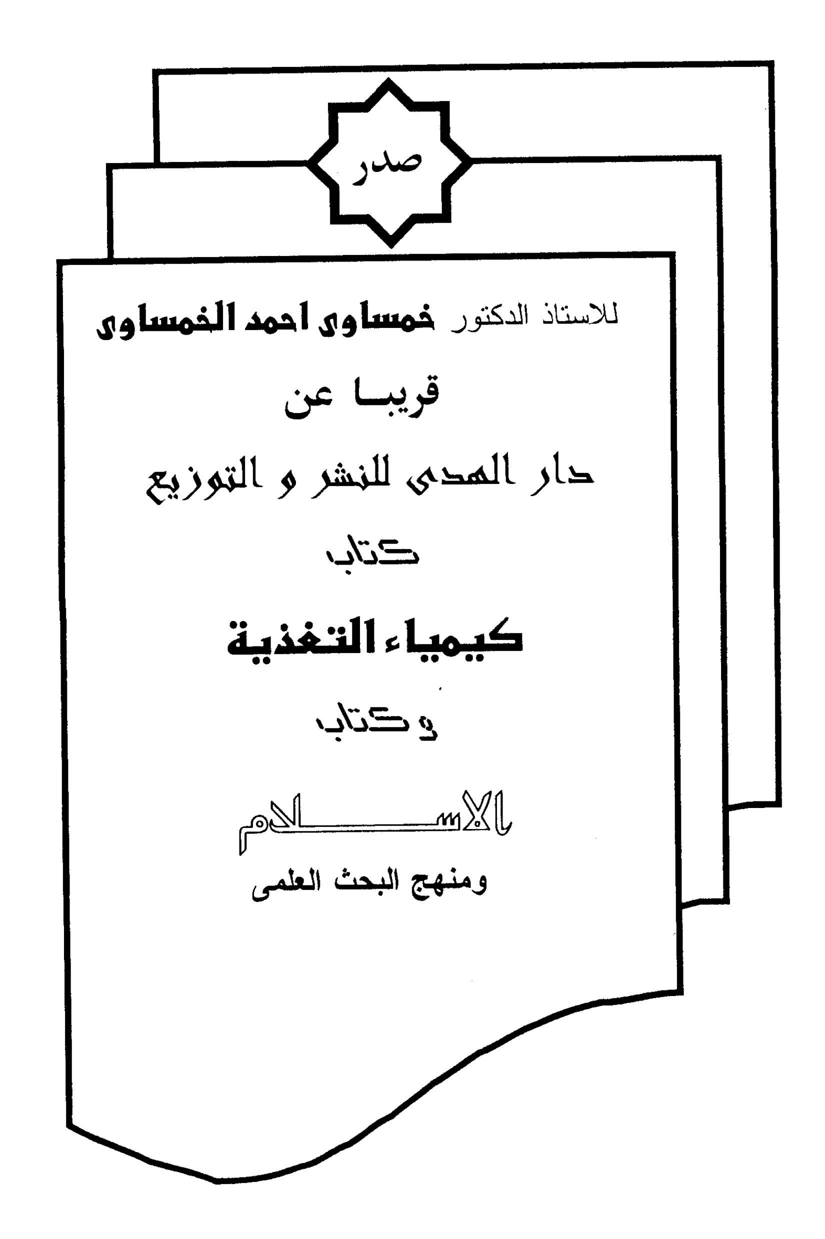
الضبـــط : نسبة مئوية حجم / حجم (%V/ V)

التحضير :

ضع 90 مل ماء مقطر فى دورق مخروطى واضف اليها 10 مل من حمض Perchloric acid

فهرس الموضوعات


صدر
للاستاذ الدكتور خمساوى احمد الخمساوى
عن
دار الهدى للنشر و التوزيع
كتاب
اسس تحليل و تقييم الاعلاف
فى خمسة مجلدات
صدر منها الاول و الثانى
و كتاب
علم طرق التحليل
METHODOLOGY
علم متقدم للباحثين و الدراسات العليا



صدر
للاستاذ الدكتور خمساوى احمد الخمساوى
قريبا عن
دار الهدى للنشر و التوزيع
كتاب
كيمياء التغذية
و كتاب
الاسلام
ومنهج البحث العلمى

مؤلفات

الأستاذ الدكتور **خمساوى احمد الخمساوى**

الاسلامية

- **عبقرية ابى ذر الغفارى (نفذ)** — الناشر دار الاعتصام للنشر و التوزيع
- **مفاتح الغيب** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **اسماء القرآن فى القرآن الكريم** — الناشر دار التحرير للنشر و التوزيع
- **زكاة الفطر** — الناشر دار التحرير للنشر و التوزيع
- **الصوم (فقه و علم وخلق)** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الاضحية و الهدى** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الحسد بين الحديث النبوى و العلم الحديث** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **طوفان سيدنا نوح بين العلم و القرآن الكريم** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الامام على بن ابى طالب** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **ذو النورين: عثمان بن عفان** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **القربان**(معجزة سيدنا آدم) — الناشر دار التحرير للنشر و التوزيع
- **قبر فى السماء** (معجزة سيدن ادريس) — الناشر دار التحرير للنشر و التوزيع
- **السفينة** (معجزة سيدنا نوح) — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الناقة** (معجزة سيدنا صالح) — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **السماء تمطر بشرا**(معجزة سيدنا هود) — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الكفالة** (معجزة سيدنا ذى الكفل) — الناشر دار التحرير للنشر و التوزيع
- **الرس** (معجزة سيدن اليسع) — الناشر دار التحرير للنشر و التوزيع
- **الوصايا العشر** (تحت الطبع) — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الدواب فى القرآن الكريم** (تحت الطبع) — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **حوار مع نفسى** (ديوان شعر – تحت الطبع**)** — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع
- **الكون يسبح خالقه** (ديوان شعر - تحت الطبع) — الناشر دار الهدى للنشر و التوزيع

مؤلفات

الأستاذ الدكتور **خمساوى احمد الخمساوى**

فى تبسيط العلوم

الرشاد فى العلوم العامة الجزء الاول (نفذ)

الرشاد فى العلوم العامة الجزء الثانى (نفذ)

الرشاد فى العلوم العامة الجزء الثالث (نفذ)

رحلة داخل جسم الانسان (الخلية)

رحلة داخل جسم الانسان (الفم)

رحلة داخل جسم الانسان (المعدة)

رحلة داخل جسم الانسان (الكبد)

رحلة داخل جسم الانسان (مملكة الحياة)

رحلة داخل جسم الانسان (الغدد اللعابية)